a) *Ponto de vista da teoria de Maxwell* (raciocínio elementar).

Para o demonstrarmos vamos considerar uma parêde totalmente reflectora. Se o radiamento é isótropo nenhuma direcção é priveligiada; a pressão deve portanto ter o mesmo valor em todos os pontos e ser normal à parêde. Ora a componente normal da pressão de Maxwell sôbre um elemento de superfície perpendicular ao eixo dos x é

$$p_{xx} = -\frac{1}{2}(E_x^2 - E_y^2 - E_z^2) - \frac{1}{2}(H_x^2 - H_y^2 - H_z^2)$$

e $$p_{xy} = p_{zx} = 0 .$$

A pressão sôbre a parêde deve ser o valor médio de p_{xx}. Em virtude da isotropia do radiamento, os valores médios dos quadrados das componentes do campo eléctrico são iguais:

$$\overline{E_x^2} = \overline{E_y^2} = \overline{E_z^2} = \frac{1}{3}\overline{E^2}$$

e semelhantemente para as componentes do campo magnético.

Como a densidade de energia é

$$u = \frac{1}{2}(\overline{E^2} + \overline{H^2}) ,$$

temos

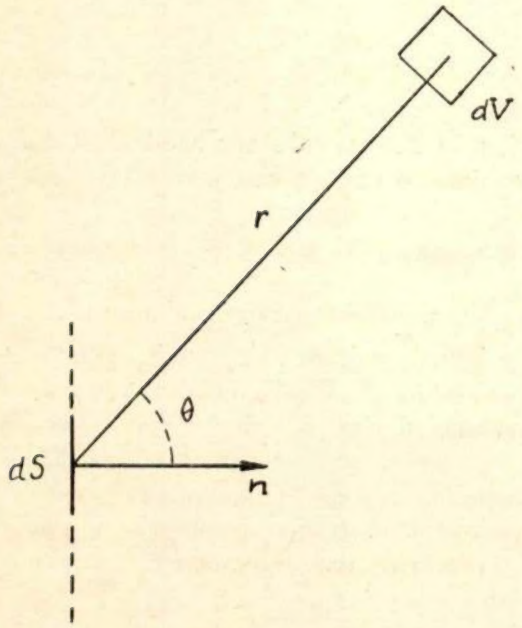
$$\overline{p}_{xx} = \frac{1}{6}(\overline{E^2} + \overline{H^2}) = \frac{1}{3}u .$$

b) *Ponto de vista da teoria dos fotões (de Broglie)* (1)

Sabem que depois dos trabalhos de Bose, Einstein e de Broglie é legítimo considerar o radiamento como um gás de átomos de luz.

Êstes átomos possuem uma velocidade c, a mesma para todos êles e igual à velocidade da luz; cada átomo transporta uma energia E e uma quantidade de movimento

$$G = \frac{E}{c} .$$



Admitamos que a repartição das velocidades seja isótropa; seja u a energia total (aqui a energia cinética total) dos átomos contidos na unidade de volume; seja dS um elemento de área da parêde, dV um elemento de volume, r a sua distância e θ o ângulo de r com a anormal a dS.

O ângulo sólido sob o qual se vê de dV o elemento dS é

$$d\Omega = \frac{dS \cos\theta}{r^2} .$$

Consideremos apenas os átomos do elemento dV cuja energia está compreendida entre E e $E + dE$; o seu número total sendo

$$N_E \, dE \, dV ,$$

(1) de Broglie, Ann. de Phys., 1925

o número dos que possuem uma velocidade dirigida para dS, será em virtude da isotropia

$$\frac{d\Omega}{4\pi} N_E \, dE \, dV = N_E \, dE \, \frac{dS \cos\theta}{4\pi r^2} \, dV .$$

E, adoptando um sistema de coordenadas esféricas, em que a anormal a dS seja o eixo polar, teremos

$$dV = r^2 \operatorname{sen}\theta \, d\theta \, d\varphi \, dr .$$

Posto isto, quando um fotão de energia E se reflecte sôbre dS, sob um ângulo θ, comunica ao elemento uma impulsão

$$2 G \cos\theta = 2 \frac{E}{c} \cos\theta ,$$

e os fotões do volume dV que possuem esta energia comunicar-lhe-ão uma impulsão

$$2 \frac{E}{c} \cos\theta \, N_E \, dE \, r^2 \operatorname{sen}\theta \, d\theta \, d\varphi \, dr \, \frac{dS \cos\theta}{r^2} .$$

Integremos relativamente a E de 0 e ∞, notando que

$$u = \int_0^\infty N_E \, E \, dE ,$$

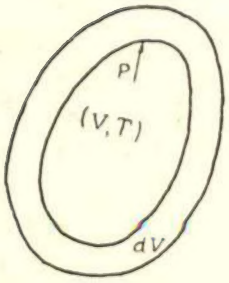
relativamente a φ e θ respectivamente de 0 a 2π e de 0 a $\frac{\pi}{2}$, finalmente em relação a r de 0 a c. Obtemos assim a impulsão total que sofre num segundo o elemento dS, e, dividindo por dS, a pressão da radiação

$$p = u \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^2\theta \operatorname{seu}\theta \, d\theta = \frac{u}{3} .$$

O raciocínio que habitualmente se faz nos tratados de Física pode ser conduzido duma maneira independente das hipóteses feitas sôbre a estructura do radiamento, mas não insistirei.

Demonstração da lei de Boltzmann

Demonstremos agora a lei de Boltzmann.



Consideremos para isso um recinto de volume V contendo radiamento negro em equilíbrio no vácuo à temperatura T. Admitamos que êste sistema possa ser tratado como um sistema termodinâmico definido pelas variáveis V e T, e que possamos portanto falar, por exemplo, da sua entropia. É uma hipótese fundamental que a experiência verifica.

Concebamos uma modificação reversível durante a qual V e T variem simultâneamente de dV e dT, fornecendo do exterior a energia necessária por um processo qualquer (emissão pela parêde por exemplo).

Como a pressão sôbre a parêde é uniforme e a modificação reversível o sistema fornece um trabalho $p dV = \frac{u}{3} dV$, e sofre por outro lado uma

variação de energia interna $d(uV)$. A quantidade de calor dQ posta em jôgo será pois

$$dQ = dU + p\,dV = d(uV) + \frac{u}{3}\,dV,$$

e, como $\frac{1}{T}$ é um factor integrante de dQ, obtemos imediatamente

$$u = aT^4, \tag{48}$$

que é a *lei de Stefan-Boltzmann.*

O expoente 4 provém directamente do coeficiente $\frac{1}{3}$ da pressão, e Lord Rayleigh demonstrou que uma pressão $p = \frac{u}{n}$ conduzia a uma densidade de energia $u = a\,T^{n+1}$.

No caso dum meio material qualquer é difícil de reproduzir êste raciocínio.

a) *Caso duma dilatação isentrópica* (Langevin)

Vamos agora considerar o caso importante duma dilatação isentrópica. Esta transformação será definida, como na termodinâmica, pelas duas condições seguintes:

1.º) A dilatação deve efectuar-se teòricamente com uma lentidão infinita, a fim de que o estado do sistema difira infinitamente pouco a cada instante dum estado de equilíbrio: *é a condição de reversibilidade restrita;*

2.º) Entre o sistema e o meio exterior não se devem dar trocas de calor: *é a condição de adiabaticidade.* As trocas de energia limitam-se pois ao trabalho dispendido sôbre o parâmetro que se faz variar lentamente.

Suponhamos então que as parêdes do recinto sejam perfeitamente elásticas e perfeitamente reflectoras, e consideremos no interior do recinto uma pequena porção dum corpo negro que isolamos por meio dum diafragma também perfeitamente reflector. O papel desta porção de matéria será apenas o de restituir ao radiamento, se fôr necessário, o seu carácter de radiamento negro.

Vamos demonstrar que numa transformação isentrópica o radiamento primitivamente negro conserva êste carácter a uma temperatura diferente, quere dizer que se êle se achava antes da transformação em equilíbrio com a matéria à temperatura T, achar-se-á também no fim da transformação em equilíbrio com a matéria à temperatura T'.

O raciocínio que vamos fazer funda-se nêste enunciado que Langevin considera equivalente aos enunciados habituais do segundo princípio da termodinâmica:

Se um sistema descreve com uma lentidão infinita um ciclo adiabático, e se o trabalho total posto em jôgo é nulo, o ciclo não poderá, em nenhum momento do seu percurso, apresentar um carácter de irreversibilidade.

Êste enunciado corresponde afinal à definição de reversibilidade completa (à Poincaré).

Tendo então isolado por meio dum diafragma reflector a partícula de corpo negro, efectuemos uma primeira parte da transformação adiabática, deixando o recinto dilatar-se com uma lentidão infinita até o volume V'; temos primeiro

$$\frac{u}{3}\,dv + d(uV) = o,$$

ou

$$\frac{du}{u} = -\frac{4}{3}\frac{dV}{V},$$

e integrando

$$\frac{u}{u'} = \left(\frac{V}{V'}\right)^{\frac{4}{3}}. \tag{49}$$

Notem que êste resultado é independente do facto do radiamento conservar ou não o seu carácter de radiamento negro; implica ùnicamente a conservação da isotropia, que é garantida pela lentidão da variação de volume.

Em virtude das reflexões múltiplas sôbre as parêdes e da lentidão da variação de volume, a cada valor de V corresponde um valor bem determinado da densidade u de energia, e portanto o trabalho total nesta primeira parte da transformação obtém-se calculando o integral

$$k \int \frac{1}{3} V^{-\frac{4}{3}} \, dV,$$

onde k um factor de proporcionalidade.

Eu digo que nêste estado final o radiamento é ainda o radiamento normal do corpo negro. Com efeito, suponhamos que o não é, e

1.º) Abramos sem dispender trabalho o diafragma que separa a pequena porção de matéria contida no recinto: o radiamento isotérmico estabelecer-se-há imediatamente, por um processo irreversível, sem que a densidade de energia varie;

2.º) Isolemos de novo a porção de matéria fechando o diafragma e reconduzamos o recinto ao seu volume inicial, por uma compressão adiabática executada com uma lentidão infinita. Durante êste percurso inverso, como a densidade de energia em função do volume (49) varia da mesma maneira que no percurso directo, o trabalho pôsto em jôgo é igual e de sinal contrário ao trabalho pôsto em jôgo na primeira parte do ciclo. Se no final desta operação não tivermos o radiamento normal do corpo negro no interior do recinto, não temos mais que abrir de novo o diafragma, para o fechar logo em seguida ou não: o equilíbrio estabelecer-se-há imediatamente, e o sistema terá voltado exactamente ao estado inicial visto que a densidade de energia retomou o seu valor inicial.

E nós temos assim, para um ciclo fechado, que em suma é irreversível, trocas nulas de calor e de trabalho, em contradição com o segundo princípio da termo-dinâmica.

O radiamento negro conserva portanto o seu caracter numa dilatação isentrópica e podemos escrever

$$\frac{u}{u'} = \left(\frac{V'}{V}\right)^{\frac{4}{3}} = \left(\frac{T}{T'}\right)^{4} \tag{50}$$

em virtude de (48)

Mas como o que se passa depende ùnicamente da variação de volume do recinto e não da sua mudança de forma, para estudarmos a modificação que sofre a distribuïção espectral do radiamento, basta supor que a dilatação se faz *homotèticamente*. Neste caso as relações (50) tomam uma forma simples.

Seja l uma dimensão do recinto no estado inicial (1) e seja l' o seu homotético no estado final (2); temos

$$\frac{V'}{V} = \left(\frac{l'}{l}\right)^{3}, \text{ donde } \left(\frac{V'}{V}\right)^{\frac{4}{3}} = \left(\frac{l'}{l}\right)^{4} = \frac{u}{u'}. \tag{51}$$

Isto é: quando a dilatação é homotética, a densidade de energia varia na razão inversa da quarta potência das dimensões do recinto. Da mesma maneira teremos

$$\frac{T}{T'} = \frac{l'}{l}. \tag{52}$$

b) *Lei de Wien*

Vamos utilizar esta relação (52) para demonstrar a lei de Wien.

Concebamos um recinto contendo radiamento negro inicialmente à temperatura T, e decomponhamos a densidade de energia u pelas diferentes frequências:

$$u = \int_0^\infty u_\nu \, d\nu = aT^4 .$$

Para sabermos como varia u_ν quando se passa da temperatura T à temperatura T' não temos mais que indagar o que devém o radiamento negro a T' graus após uma dilatação adiabática homotética executada com uma lentidão infinita.

Vejamos então o que devém no decorrer duma tal transformação o radiamento de freqüências compreendidas entre ν e $\nu + d\nu$, quer sob o ponto de vista da sua energia, quer sob o ponto de vista da sua composição espectral.

Como a operação é conduzida duma maneira reversível, a isotropia de tôdas as radiações pode estabelecer-se a cada instante, em virtude das reflexões múltiplas das *ondas,* ou dos *quanta,* e então teremos, aplicando o raciocínio geral a êste caso particular:

$$\frac{du}{du'} = \frac{u_\nu \, d\nu}{u'_\nu \, d\nu'} = \left(\frac{1'}{1}\right)^4 . \qquad (53)$$

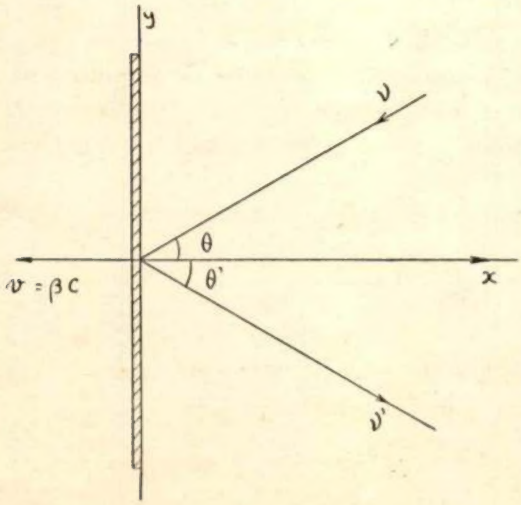
Mas o radiamento de frequência ν, monocromático a menos $d\nu$, vai reflectir-se sôbre espelhos móveis, e a cada reflexão vai sofrer, por efeito de Döppler, uma modificação de frequência.

A questão está agora em saber se o radiamento se conserva monocromático ou se vão aparecer largas bandas de frequência.

Vamos ver que, em virtude da extrema lentidão da variação do parâmetro, as frequências de todos os trens de ondas, ou de todos os quanta, se modificam na mesma relação — inversa da relação de homotetia — e que uma banda monocromática de largura $d\nu$ se conserva monocromática com uma largura $d\nu'$ modificada na mesma relação inversa da relação de homotetia.

Fenómeno de Döppler

O fenómeno de Döppler é o segundo fenómeno neutro que temos de considerar.



Consideremos um espêlho movendo-se na direcção normal ao seu plano e fugindo com uma velocidade uniforme $v = \beta c$ duma onda de freqüência ν que sôbre êle incide sob um ângulo θ.

Claro que a reflexão não se dará segundo as leis de Descartes; a freqüência do radiamento modifica-se: se era ν devém ν'. Do ponto de vista corpuscular o efeito manifesta-se por uma modificação de energia E do fotão.

Para calcularmos ν' vamo-nos servir das fórmulas de transformação relativísticas; do ponto de vista da teoria electromagnética porque as equações de ondas são invariantes numa transformação de Lorentz; do ponto de vista da teoria corpuscular porque os fotões se deslocam com a velocidade c da luz.

Consideremos um primeiro sistema de refe-

rência ligado ao espêlho, caracterizado por um índice zero, e um segundo sistema em movimento em relação ao primeiro com a velocidade $v = \beta c$. Temos

$$
\begin{aligned}
x_0 &= \frac{x + vt}{\sqrt{1-\beta^2}}, & & x = \frac{x_0 - vt_0}{\sqrt{1-\beta^2}}, \\
y_0 &= y,\ z_0 = z, & v = \beta c \quad & y = y_0,\ z = z_0, \\
t_0 &= \frac{t + \frac{vx}{c^2}}{\sqrt{1-\beta^2}}; & & t = \frac{t_0 + \frac{vx_0}{c^2}}{\sqrt{1-\beta^2}}.
\end{aligned}
\tag{54}
$$

a) *Ponto de vista da teoria electromagnético*

Seja θ_0 o ângulo de incidência e ν_0 a freqüência do radiamento incidente para um observador ligado ao espêlho.

Uma onda plana incidente referida aos eixos (O, x_0, y_0) situados no plano de incidência terá uma fase representada por

$$2\pi\nu_0\left(t_0 + \frac{x_0 \cos\theta_0 + y_0 \cos\theta_0}{c}\right),$$

e, como nêste sistema de referência a lei de Descartes se verifica, a onda reflectida terá uma fase representada por

$$2\pi\nu_0\left(t_0 + \frac{y_0 \operatorname{sen}\theta_0 - x_0 \cos\theta_0}{c}\right).$$

Para um observador em movimento com a velocidade $v = \beta c$ obtemos, para a onda incidente, em virtude de (54)

$$\frac{2\pi\nu_0}{\sqrt{1-\beta^2}}\left(t + \frac{\beta x}{c} + \frac{(x + vt)\cos\theta_0 + y \operatorname{sen}\theta_0 \sqrt{1-\beta^2}}{c}\right)$$

e para a onda reflectida

$$\frac{2\pi\nu_0}{\sqrt{1-\beta^2}}\left(t + \frac{\beta x}{c} + \frac{y \operatorname{sen}\theta_0 \sqrt{1-\beta^2} - (x + vt)\cos\theta_0}{c}\right).$$

Como a fase da onda é um invariante da transformação de Lorentz, estas equações, para o observador em relação ao qual o espelho se acha em movimento, que mede os ângulos θ e θ' e as freqüências ν e ν', deverão ser da forma

$$2\pi\nu\left(t + \frac{x\cos\theta + y \operatorname{sen}\theta}{c}\right)$$

e

$$2\pi\nu'\left(t + \frac{y \operatorname{sen}\theta' - x\cos\theta'}{c}\right),$$

de sorte que identificando obtemos

$$\nu = \frac{\nu_0}{\sqrt{1-\beta^2}}(1 + \beta\cos\theta_0) \tag{55}$$

$$\cos\theta = \frac{\beta + \cos\theta_0}{1 + \beta\cos\theta_0} \qquad \operatorname{sen}\theta = \frac{\operatorname{sen}\theta_0\sqrt{1-\beta^2}}{1 + \beta\cos\theta_0}$$

$$\cos\theta' = \frac{\cos\theta_0 - \beta}{1 - \beta\cos\theta_0} \qquad \operatorname{sen}\theta' = \frac{\operatorname{sen}\theta_0\sqrt{1-\beta^2}}{1-\beta\cos\theta_0}$$

$$\nu' = \frac{\nu_0}{\sqrt{1-\beta^2}}(1 - \beta\cos\theta_0)\,. \tag{56}$$

Temos portanto decomposição do efeito de Döppler em dois tempos:

1.º — passagem da freqüência ν à freqüência ν_0 ($\nu_0 < \nu$);

2.º — passagem de ν_0 a ν' ($\nu' < \nu_0$).

A velocidade $v = \beta c$, nêste raciocínio, pode ser tão grande quanto quisermos, mas como as nossas transformações se devem efectuar com a *lentidão necessária à reversibilidade*, β será muito pequeno; limitando-nos então ao termo de primeira ordem em β no desenvolvimento das fórmulas obtemos:

$$\begin{cases} \nu = \nu_0\left(1 + \dfrac{v}{c}\cos\theta\right) \\ \nu' = \nu_0\left(1 - \dfrac{v}{c}\cos\theta\right), \quad \text{porque } \theta \sim \theta_0\,. \end{cases} \tag{57}$$

E se considerarmos apenas a variação de freqüência em relação à freqüência própria, ν_0, teremos

$$\Delta\nu = -\nu_0\frac{v}{c}\cos\theta.\ ^{(1)} \tag{58}$$

b) *Ponto de vista da teoria dos quanta de luz*

Nesta teoria o radiamento é constituído por corpúsculos de energia $E = h\nu$ e de momento $G = \dfrac{h\nu}{c}$. Cada corpúsculo terá uma impulsão de universo cujas componentes de espaço são G_x, G_y, G_z, e cuja componente de tempo será $\dfrac{E}{c}$; e da Mecânica relativística resulta que o quadrivector G_x, G_y, G_z, $\dfrac{E}{c}$ se transforma da mesma maneira que o quadrivector x, y, z, ct.

Aplicando então a fórmula do grupo de Lorentz

$$ct = \frac{ct_0 - \beta x_0}{\sqrt{1-\beta^2}}$$

---

(1) A mais pequena banda espectral à qual podemos hoje atribuir uma significação física corresponde a uma diferença de comprimento de onda da ordem de uma unidade X, seja, para simplificar, $d\lambda = 2 \times 10^{-11}$ cm.

Para o comprimento de onda visível $\lambda = 6 \times 10^{-5}$ cm. temos então

$$\left|\frac{d\nu}{\nu}\right| = \frac{d\lambda}{\lambda} = \frac{2 \times 10^{-11}}{6 \times 10^{-5}} = \frac{1}{3} \times 10^{-6}\,,$$

e introduzindo êste valor na fórmula do efeito de Döppler, obtemos

$$v\cos\theta = c\left|\frac{d\nu}{\nu}\right| 10^{4}\ \text{cm seg}^{-1}.$$

Quere dizer, para uma incidência normal temos uma velocidade de dilatação reversível de uma centena de metros por segundo!...

Curioso *fluido* êste radiamento!...

obtemos para a componente de tempo da impulsão de universo, a única que nos interessa aqui

$$\frac{E}{c} = \frac{\frac{E_0}{c} - \beta G_{0x}}{\sqrt{1-\beta^2}} = \frac{E_0}{c}\,\frac{(1-\beta\cos\theta_0)}{\sqrt{1-\beta^2}}\,.$$

Pondo agora

$$E = h\nu \quad e \quad E_0 = h\nu_0\,,$$

vem

$$\nu = \frac{\nu_0\,(1-\beta\cos\theta_0)}{\sqrt{1-\beta^2}}$$

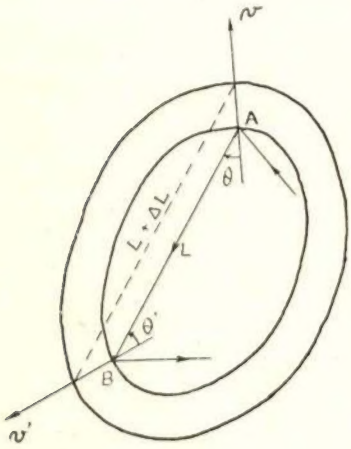
que é a relação (56) entre ν e ν_0.

Há pois identidade completa de interpretação entre os dois pontos de vista.

Êste problema é tratado em detalhe por Von Laue e de Broglie.

Demonstração da lei de Wien (Langevin)

Concebamos agora um recinto capaz de se dilatar homoteticamente e consideremos duas reflexões sucessivas nos pontos A e B.



A cada reflexão correspondem duas modificações iguais da freqüência (cada uma igual a $-\beta\nu\cos\theta$) uma à chegada e outra à partida do raio reflectido. Convém agrupar estas modificações não por reflecções, mas por raios parciais AB fazendo corresponder a modificação à partida em A com a modificação à chegada em B.

Para uma grande série de reflexões o resultado total será evidentemente o mesmo, qualquer que seja o modo de agrupamento.

Em A e em B a dilatação homotética do recinto realizará um deslocamento de velocidades normais v e v'; durante o tempo $\Delta t = \frac{l}{c}$ de percurso do raio AB, teremos uma modificação de freqüência

$$-\nu\frac{v}{c}\cos\theta - \nu\frac{v'}{c}\cos\theta'\,,$$

ou seja

$$\Delta\nu = -\frac{\nu}{c}\left(v\cos\theta + v'\cos\theta'\right).$$

Ora, durante a deformação, l devém $l + \Delta l$, e, como numa dilatação homotética as direcções se conservam paralelas, teremos

$$\Delta l = (v\cos\theta + v'\cos\theta')\,\Delta t = (v\cos\theta + v'\cos\theta)\frac{l}{c}\,.$$

Das duas relações anteriores deduzimos

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = -\frac{\Delta l}{l}$$

e integrando

$$\frac{\nu}{\nu'} = \frac{l'}{l}\,. \qquad (59)$$

Cada freqüência é pois modificada na relação inversa das dimensões lineares. O radiamento

de freqüência compreendida entre ν e $\nu + d\nu$ achar-se-há finalmente compreendido entre as freqüências ν' e $\nu' + d\nu'$ tais que

$$\frac{d\nu}{d\nu'} = \frac{l'}{l}. \tag{60}$$

A energia du contida na banda $d\nu$ e que é $du = u_\nu d\nu$ devém $du' = u'_{\nu'} d\nu'$ após a dilatação Mas vimos (53) que

$$\frac{du}{du'} = \frac{u_\nu \, d\nu}{u'_{\nu'} \, d\nu'} = \left(\frac{l}{l'}\right)^4$$

portanto, em virtude de (60) temos

$$\frac{u_\nu}{u'_{\nu'}} = \left(\frac{l'}{l}\right)^3 = \frac{\nu^3}{\nu'^3}, \quad \text{ou} \quad \frac{u_\nu}{\nu^3} = \frac{u'_{\nu'}}{\nu'^3}. \tag{61}$$

Êste resultado é válido qualquer que seja a distribuïção do radiamento, em particular se se trata do radiamento negro, a temperatura final T' achar-se-há ligada à dilatação l' pela relação

$$\frac{T}{T'} = \frac{l'}{l} = \frac{\nu}{\nu'}, \quad \text{ou} \quad \frac{\nu}{T} = \frac{\nu'}{T'}. \tag{62}$$

Se se parte dum estado inicial (ν, T) para terminar num estado final (ν', T') tais que

$$\frac{\nu}{T} = \frac{\nu'}{T'},$$

ter-se-há também

$$\frac{u_\nu}{\nu^3} = \frac{u'_{\nu'}}{\nu'^3}.$$

Isto significa que quando se faz variar simultâneamente a temperatura e a frequência, considerando a densidade u_ν como função destas duas variáveis independentes, se $\frac{\nu}{T}$ se mantém constante $\frac{u_\nu}{\nu^3}$ conserva-se igualmente constante, quere dizer $\frac{u_\nu}{\nu^3}$ é função unicamente de $\frac{\nu}{T}$. Se à temperatura T traçarmos a curva que representa $\frac{u_\nu}{\nu^3}$ em função de $\frac{\nu}{T}$, e se em seguida passarmos à temperatura T', à mesma abcissa $\frac{\nu'}{T'} = \frac{\nu}{T}$ deve corresponder a mesma ordenada $\frac{u'_{\nu'}}{\nu'^3}$.

A curva que representa $\frac{u'_{\nu'}}{\nu'^3}$ em função de $\frac{\nu'}{T'}$ é portanto a mesma que representa $\frac{u_\nu}{\nu^3}$ em função de $\frac{\nu}{T}$; esta função é bem independente da temperatura, e temos

$$\frac{u_\nu}{\nu^3} = f\left(\frac{\nu}{T}\right), \tag{63}$$

que é a *lei de Wien.*

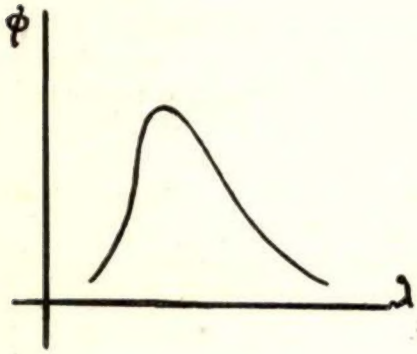
Esta demonstração da lei de Wien aplica-se ùnicamente ao radiamento electromagnético; mas a lei de Wien tem um alcance muito mais geral e acha-se ligada a uma propriedade muito importante válida para sistemas mecânicos quaisquer, com a condição de haver pelo menos um período.

A lei de Wien pode pôr-se sob a sua forma usual, que dá a distribuição de energia pelos diferentes comprimentos de onda, fazendo $\nu = \frac{c}{\lambda}$; obtem-se

$$u_\nu \, d\nu = u_\lambda d\lambda = \varphi(\lambda T) \, d\lambda = \frac{1}{\lambda^5} \psi(\lambda T) \, d\lambda .$$

A significância desta fórmula explica-se mais fàcilmente usando da representação gráfica experimental de Lummer e Pringsheim.

Se fôr dada a curva que representa φ em função de λ para uma certa temperatura T, por exemplo 373°, a lei de Wien permite obtê-la para uma outra temperatura T' qualquer. Com efeito: escolhamos à temperatura T um certo λ e à temperatura T' um λ' tais que $\lambda T = \lambda' T'$; então ψ será o mesmo, mas para obtermos a ordenada de φ temos de dividir ψ por λ'^5, isto é, aumentar a antiga ordenada na relação $(\lambda/\lambda')^5$.



Para a temperatura T' obtemos portanto uma curva cujas abcissas são T/T' vezes as antigas abcissas e cujas ordenadas são $(T/T')^5$ as antigas ordenadas.

A área limitada pela curva varia proporcionalmente a T^4, o que é natural, visto que a lei de Wien satisfaz à lei de Stefan-Boltzmann. Esta área representa, de resto, a densidade total da energia.

É de esperar que ψ seja uma função crescente, visto que para um dado λ a densidade da energia aumenta certamente com a temperatura.

Se indagarmos porém da variação da densidade da energia com o comprimento de onda λ, o caso complica-se um pouco; porque se ψ aumenta o factor $(1/\lambda)^5$ diminui quando λ aumenta, e prevê-se a possibilidade de haver um máximo.

De facto a experiência mostra que a densidade do radiamento passa por um máximo para um certo comprimento de onda λ_m, e da lei de Wien segue-se então que

$$\frac{\lambda_m}{\lambda'_m} = \frac{T}{T'}$$

isto é, os comprimentos de onda do máximo são inversamente proporcionais às temperaturas.

Quando T aumenta a energia desloca-se para os pequenos comprimentos de onda: É a *lei do deslocamento* de Wien.

A experiência conduziu ao seguinte resultado (Lummer e Pringsheim)

$$\lambda_m T = 0{,}294 \text{ cm. grau}^{-1}$$

A termodinâmica de par mesmo com a Teoria da Relatividade não permite ir mais longe e determinar a função f da lei de Wien. Para isto é necessário recorrer aos métodos da Mecânica Estatística.

II PARTE

Os Métodos da Estatística Clássica

Os métodos da mecânica estatística permitem fazer uma descriminação entre a hipótese ondulatória contínua e a hipótese corpuscular discontínua; permitem calcular as fluctuações da energia média do radiamento e o resultado dêste cálculo sublinha fortemente como veremos a necessidade duma síntese entre a concepção ondulatória e a concepção corpuscular.

Êstes métodos modificaram-se recentemente: ao lado da estatística clássica (individualística) de Boltzmann-Gibbs temos duas novas estatísticas quânticas (colectivísticas), uma do tipo simétrico de Bose-Einstein e outro do tipo antisimétrico chamada de Fermi-Pauli-Dirac. Vamos apresentá-los duma maneira tão geral quanto possível sem recorrer à Mecânica ondulatória e mostrar que sob qualquer das três formas os métodos caminham paralelamente à termodinâmica, mas correspondem a definições diferentes da *probabilidade* dum estado determinado dum sistema. E veremos como a aplicação dêstes métodos nos permite penetrar profundamente no conhecimento da estructura do radiamento.

Quando pretendemos representar todos os estados possíveis que um sistema dado é susceptível de tomar, podemos proceder de duas maneiras diferentes.

1.ª) Podemos imaginar um grande número, *um conjunto*, de sistemas todos perfeitamente idênticos, que sejam por assim dizer *cópias* do sistema de que se trata, e que apresentem *num mesmo instante* todos os estados dêste sistema que importa considerar. Êstes estados podem formar uma sucessão contínua, em que cada um difere infinitamente pouco do precedente e do seguinte, ou formar uma sucessão discontínua, um conjunto numerável. No primeiro caso os estados podem apresentar todos os valores imagináveis da energia, como é o caso dos conjuntos *canónicos* de Gibbs, ou apresentar uma menor variedade, como nos conjuntos *microcanónicos* também de Gibbs, equivalentes de resto aos conjuntos *ergódicos* de Boltzmann. Nêstes últimos os sistemas supõem-se possuir todos a mesma energia E a menos dE.

2.ª) Podemos também fixar a nossa atenção sôbre o conjunto formado pela *sucessão* no tempo, dos diferentes estados do sistema considerado. É o método de Einstein.

A êstes dois pontos de vista correspondem duas maneiras diferentes de definir a probabilidade dum estado determinado dum sistema; no primeiro a probabilidade pode ser definida pelo domínio de extensão em fase Ω que corresponde a êsse estado, no segundo pelo intervalo de tempo θ durante o qual êle persiste nesse estado.

Estes dois métodos são equivalentes, mas nós utilizaremos o primeiro.

Por sistema entenderemos diversas coisas. Poderá ser um átomo ou uma molécula dum gás; um conjunto de moléculas, por exemplo uma parte dum gás, dum líquido ou dum sólido; um recinto ou recintos cheio de radiamento; um conjunto de quanta de freqüência determinada; um conjunto de átomos e de quanta de radiamento, etc.

O que vai caracterizar cada um dêstes conjuntos é, por um lado, a perfeita identidade dos sistemas físicos que os compõem, e, por outro lado, o facto que cada um dêles é susceptível de assumir diferentes *estados*.

Do ponto de vista da mecânica clássica se o sistema pode ser tratado como hamiltoniano e com n graus de liberdade, cada um dos seus estados será definido pelos valores de n coordenadas Q_α e dos momentos canònicamente conjugados P_α.

Se concebermos então um espaço generalizado a $2n$ dimensões no qual as $2n$ variáveis

$$(Q_\alpha, P_\alpha) \qquad \alpha = 1, 2, \ldots$$

sejam coordenadas ortogonais poderemos representar simbòlicamente cada *estado* ou cada *fase* por um ponto de coordenadas (Q_α, P_α) nêste espaço, que se chama *espaço representativo* ou *espaço das fases*.

No decorrer do tempo o sistema passa por uma *sucessão* de estados que habitualmente é considerada *contínua;* o ponto de fase descreve uma trajectória *contínua* numa *extensão em fase* e o seu movimento é regido pelas equações canónicas de Hamilton.

Do ponto de vista da teoria dos quanta os diferentes estados internos que o sistema (átomo, molécula, etc.) pode assumir formam uma *sucessão discontínua,* um conjunto numerável a uma ou mais variáveis.

Sejam

$$\Sigma_0, \ \Sigma_1, \ldots \ \Sigma_\alpha \ldots$$

êsses diferentes estados e (64)

$$E_0, E_1, \ldots E_\alpha \ldots$$

as correspondentes energias internas.

A experiência mostra que o átomo ou molécula pode persistir num ou noutro dêstes estados, pelo menos durante um tempo apreciável sem perder energia. São os chamados *estados quânticos.*

No caso do átomo de hidrogénio os diferentes estados quânticos correspondem às diferentes órbitras que o electrão periférico pode descrever em tôrno do núcleo e são definidos pelos valores inteiros sucessivos de três *números quânticos* n_1, n_2, n_3. O primeiro determina a grandeza, o segundo a excentricidade e o terceiro a orientação da trajectória do electrão. Mas a análise da estructura dos espectros atómicos com base na teoria de Bohr revelou êste facto que a cada terno de números quânticos correspondem *dois* estados energéticos de energias ligeiramente diferentes formando uma espécie de *dublete.* Pauling conseguiu interpretar formalmente êste desdobramento associando a cada terno de números quânticos n_1, n_2, n_3, que correspondem aos três graus de liberdade usualmente atribuídos a um electrão, um quarto número quântico s, que só pode assumir os dois valores $+\frac{1}{2}$ e $-\frac{1}{2}$.

Pauling e Goudsmith sugeriram em seguida uma interpretação física dêste quarto número quântico; mostraram que $\frac{s\,h}{2\,\pi}$ é o momentum angular do electrão em tôrno do seu eixo próprio. Êste eixo pode tomar duas orientações opostas que dependem das condições que determinam o carácter do seu movimento de translacção.

Temos pois quatro números quânticos para o electrão periférico do átomo de hidrogénio e quatro números quânticos por cada electrão dum átomo mais complexo, pelo menos alcalino.

Cada índice em (64) representa o grupo de número quânticos associado ao respectivo estado. Por exemplo α representara o grupo de números quânticos n_1^α, n_2^α, n_3^α, s^α.

Num sistema mais complicado, como por exemplo, numa molécula de ácido cloridico, temos diferentes estados quânticos correspondentes às diferentes velocidades de rotação de conjunto da molécula, e às diferentes velocidades de oscilação dos dois núcleos ao longo da linha dos seus centros. Finalmente num caso limite podemos ainda considerar as diferentes formas isoméricas ou tautoméricas duma molécula orgânica como estados quânticos diferentes, por exemplo o álcool propílico e isopropílico ou as formas enólica e cetónica do éter acetil-acético.

Qualquer que seja porém o ponto de vista em que nos coloquemos teremos sempre uma sucessão de estados de energia, discontínua e numerável do ponto de vista quântico, contínua do ponto de vista clássico; mas nós consideraremos êste último caso como o limite do primeiro quando os níveis energéticos se aproximam indefinidamente uns dos outros. São os casos de *degenerescência,* como mostrarei, que permitem fazer a transição.

Sucessão discontínua de estados de energia

Começarei por considerar uma sucessão *discontínua* de estados quânticos de energia.

O problema fundamental das teorias estatísticas é o seguinte: *dado um sistema físico (átomo, molécula, etc.) em equilíbrio térmico à temperatura T, e susceptível de permanecer, pelo menos durante um intervalo de tempo apreciável, em estados quânticos de energia*

$$E_0, \ E_1, \ldots \ E_\alpha \ldots \qquad (65)$$

qual é a probabilidade de êle se achar num dado nível energético E_α*?*

Êste problema equivale evidentemente a est'outro:

Dado um grande número de sistemas físicos independentes (átomos, moléculas, etc.) idênticos e susceptíveis cada um dêles dos níveis energéticos (65) qual é o número provável dos que, em equilíbrio térmico à temperatura T, se acham no estado quântico de energia E_α?

Seja dado um grande número N de sistemas idênticos ao sistema considerado, em equilíbrio térmico, e suponhamos êstes sistemas sem interacção uns sôbre os outros. De início podemos supor os sistemas do conjunto repartidos duma maneira qualquer pelos diferentes estados energéticos, e uma dada distribuïção de energia total E será caracterizada pelos números

$$N_0, \; N_1 \ldots . \; N_\alpha \ldots . \tag{66}$$

de sistemas que se acham respectivamente nos níveis energéticos

$$E_0, \; E_1 \ldots . \; E_\alpha \ldots . ,$$

com as condições evidentes:

$$\begin{aligned} N &= \sum_\alpha N_\alpha , \\ U &= \sum_\alpha N_\alpha E_\alpha . \end{aligned} \tag{67}$$

Para obtermos a probabilidade, ou pêso estatístico Π desta distribuïção, vamos admitir que *a cada um dos estados de energia Σ_α corresponde uma igual probabilidade «à priori» de persistência dum sistema nêsse estado.* É uma hipótese fundamental que, como sempre, só encontrará a sua completa justificação no acôrdo das suas conseqüências com os factos experimentais. Os diversos modos de estatística virão de resto precisar esta noção de probabilidade «à priori».

Para concretizar adoptaremos o seguinte esquema: assimilaremos os estados de energia a células nas quais introduziremos bolas numeradas que representam os sistemas. Primeiro raciocinaremos como se energias E_α fôssem todas distintas umas das outras (sistemas não degenerados); em seguida consideraremos os casos em que a diferentes estados corresponde uma mesma energia E_α (sistemas degenerados). Êstes estados não possuem evidentemente a mesma probabilidade «à priori» que os primeiros.

Podemos de resto fazer entrar os casos de degenerescência no caso geral da maneira seguinte: se o estado Σ_α fôr múltiplo fá-lo-hemos figurar tantas vezes quantos forem os estados nêle confundidos; por exemplo se fôr g_α o factor de multiplicidade (pêso, ou grau degenerescência) do estado Σ_α fá-lo-hemos figurar g_α vezes.

Na mecânica ondulatória g_α representa o número de funções de onda independentes associadas ao nível energético α.

Dada então uma distribuïção, ou estado macroscópico, (66) qualquer esta poderá em geral ser realizada dum certo número de maneiras diferentes, *complexões* ou estados microscópicos e, por convenção, a probabilidade, ou, o pêso estatístico, desta distribuïção, ou estado macroscópico é proporcional ao número de complexões ou estados microscópicos que a realizam.

Os diferentes métodos de estatística distinguem-se na maneira de avaliar o número de complexões.

A estatística de Boltzmann é caracterizada pela noção de individualidade dos sistemas. Nesta estatística duas complexões que realizam uma mesma distribuïção são diferentes quando, para os mesmos números N_α, os sistemas do conjunto se acham distribuídos de maneira diferente do ponto de vista da sua individualidade.

Nesta estatística considera-se por um lado que os sistemas são perfeitamente idênticos e equivalentes uns aos outros, e, por outro lado, não se atribui *nenhuma individual aos diferentes estados de igual probabilidade «à priori» que correspondem à mesma energia.*

Os novos métodos de estatística modificam esta concepção que é um pouco arbitrária.

Para determinar o número de complexões que fornecem uma dada repartição devemos então fazer o número de permutações possíveis entre os N sistemas conservando sempre o mesmo número N_α na célula de energia E_α. Como há N sistemas, o número total de complexões possíveis é $N!$; mas estas complexões não são todas distintas, visto que consideramos idênticas as que se deduzem umas das outras permutando os N_α sistemas contidos na célula de energia E_α.

O número de complexões distintas, e por definição a probabilidade da distribuïção (66) é portanto

$$\Pi = \frac{N!}{N_0!\,N_1!\ldots N_\alpha!\ldots} \tag{68}$$

a) *Demonstração da lei de distribuïção de Boltzmann*

A distribuïção mais provável será aquela que pode ser realizada pelo número máximo de maneiras, e é a probabilidade desta distribuïção mais provável, quere dizer o máximo de Π que nós vamos procurar.

É um problema puramente matemático dum máximo condicionado, mas em vez do máximo de Π procuraremos o máximo do $\log \Pi$, o que dá o mesmo.

Como os números N_α, e portanto N, são por hipótese muito grandes podemos desenvolver as factoriais pela fórmula de Moivre-Stirling, conservando apenas os termos importantes:

$$N! = N^N e^{-N} \qquad \text{ou} \qquad \log N! = N(\log N - 1),$$

de sorte que substituindo em (68) temos

$$\log \Pi = N(\log N - 1) - \sum_\alpha N_\alpha (\log N_\alpha - 1) = N \log N - \sum_\alpha N_\alpha \log N_\alpha . \tag{69}$$

Devemos então procurar o máximo desta expressão condicionado pelas relações

$$N = \sum_\alpha N_\alpha \qquad \text{e} \qquad U = \sum_\alpha N_\alpha E_\alpha \quad . \tag{70}$$

Para isso aplicamos o método dos coeficientes indeterminados e procuramos o máximo incondicionado da expressão

$$N \log N - \sum_\alpha N_\alpha \log N_\alpha - a \sum_\alpha N_\alpha - \beta \sum_\alpha N_\alpha E_\alpha ,$$

onde a e β são parâmetros independentes de N_α.

Igualando a zero a derivada parcial desta expressão em ordem a N_α vem

$$-\log N_\alpha - 1 - a - \beta E_\alpha = 0 ,$$

donde

$$N_\alpha = e^{-1-a} \quad , \qquad e^{-\beta E_\alpha} \quad ,$$

ou ainda, pondo

$$A = e^{-1-a} \; :$$

$$N_\alpha = A e^{-\beta E_\alpha} \quad . \tag{71}$$

As constantes A e β são positivas: a primeira porque N_α é positivo e a segunda porque N_α não pode devir infinito quando E_α aumenta indefinidamente; os seus valores determinam-se pelas condições (70):

$$N = A \sum_{\alpha} e^{-\beta E_\alpha} \qquad (72) \qquad \text{e} \qquad U = A \sum_{\alpha} E_\alpha \, e^{-\beta E_\alpha} \qquad (73)$$

Substituindo A pela sua expressão em (72), vem

$$N_\alpha = \frac{N e^{-\beta E_\alpha}}{\sum_{\alpha} e^{-\beta E_\alpha}} \, . \qquad (74)$$

A probabilidade dum dos sistemas se achar no nível energético E_α é pois

$$\Pi_\alpha = \frac{N_\alpha}{N} = \frac{e^{-\beta E_\alpha}}{\sum_{\alpha} e^{-\beta E_\alpha}} \, . \qquad (75)$$

A esta quantidade

$$Z = \sum_{\alpha} e^{-\beta E_\alpha} \, , \qquad (76)$$

que aparece constantemente nos cálculos da Mecânica estatística, dá Planck o nome de *soma dos estados*. (Zustandssumme). Os autores inglêses chamam-lhe função de partição conjunto.

a) *Significação física de* β, *log* Π, *e* Z.

Uma vez obtida a lei (74) a primeira coisa a fazer é mostrar o paralelismo dêstes resultados com a termodinâmica e indicar a significação física das grandezas β, $\log \Pi$, e Z.

Para isso suponhamos que se modifica progressivamente o estado dos sistemas do conjunto modificando os campos de fôrças exteriores em que êles se acham imersos e cedendo-lhes ou tomando-lhes calor por meio de termostatos convenientes. A energia E_α dum sistema depende dos valores dos campos exteriores, e se por uma modificação exterior E_α devem $E_\alpha + \partial E_\alpha$ isso quere dizer que nós fornecemos ao sistema um trabalho ∂E_α. Ao conjunto fornecemos portanto, um trabalho

$$\sum_{\alpha} N_\alpha \partial E_\alpha \, .$$

No que respeita a quantidade de calor ∂Q posta em fogo ela será, em virtude do princípio da conservação

$$\partial Q = \partial U - \sum_{\alpha} N_\alpha \partial E_\alpha \, . \qquad (77)$$

Admitamos que a modificação se efectue com uma lentidão suficiente para que a distribuïção mais provável não deixe nunca de se achar realizada (modificação reversível). A distribuïção dos sistemas modifica-se, A e β variam, mas N fica constante e nós vamos ver como varia a probabilidade da distribuïção mais provável. Temos, primeiro para o valor máximo de $\log \Pi$, substituindo (72) e (73) em (69)

$$\begin{aligned} \log \Pi &= N \log N - A \sum_{\alpha} e^{-\beta E_\alpha} (\log A - \beta E_\alpha) \\ &= N \log N - \log A \sum_{\alpha} N_\alpha + \beta \sum_{\alpha} N_\alpha E_\alpha \\ &= N \log N - N \log A + \beta U \, , \end{aligned}$$

e em seguida para a sua variação

$$\partial \log \Pi = \beta \partial U + U \partial \beta - N \frac{\partial A}{A} .$$

Diferenciando a equação (72)

$$0 = \partial A \sum_{\alpha} e^{-\beta E_\alpha} - A \sum_{\alpha} e^{-\beta E_\alpha} (\beta \partial E_\alpha + E_\alpha \partial \beta) .$$

e, em virtude de (73) e (74)

$$0 = N \frac{\partial A}{A} - U \partial \beta - \beta \sum_{\alpha} N_\alpha \partial E_\alpha .$$

Portanto

$$\partial \log \Pi = \beta \partial U - \beta \sum_{\alpha} N_\alpha \partial E_\alpha = \beta (\partial U - \sum_{\alpha} N_\alpha \partial E_\alpha) = \beta \partial Q \qquad (78)$$

em virtude de (77).

Ora ∂Q, como sabem, não é em geral uma diferencial exacta, mas $\partial \log \Pi$ é-o; portanto β é um factor integrante de ∂Q. E sabem que só a função $\frac{1}{kT}$, *independente da natureza do nosso conjunto de sistemas,* goza da propriedade de ser um factor integrante da quantidade de calor. Somos pois conduzidos a pôr

$$\beta = \frac{1}{kT} , \qquad (79)$$

e portanto

$$\partial \log \Pi = \frac{1}{kT} \partial Q = \frac{1}{k} \partial S ,$$

designando por S a entropia do conjunto de sistemas.

Quere dizer

$$\partial S = k \partial \log \Pi$$

$$\text{e} \qquad S = k \log \Pi + a . \qquad (80)$$

É esta a famosa equação de Boltzmann que estabeleceu a ponte entre os modos de raciocínio da Termodinâmica e da Mecânica estatística clássica.

Sabem que Boltzmann foi conduzido a esta relação fazendo a análise dos choques entre moléculas e admitindo que elas se acham num estado de agitação completamente desordenado.

Com os trabalhos de Planck e Einstein, e após longas discussões, prevaleceu a ideia de *definir estatisticamente* a entropia pela relação (80) sem constante aditiva. Mas então era necessário precisar o sentido de Π. A probabilidade matemática dum estado macroscópico dado do conjunto é, por definição, o cociente do número de estados microscópicos diferentes que correspondem a êsse estado macroscópico pelo número total de estados possíveis; é pois uma fracção própria, e não se podia evidentemente identificá-la com $\log \Pi$ visto que S é essencialmente positiva. Prevaleceu a opinião de identificar Π com o numerador daquela fracção. Esta definição de *probabilidade termodinâmica* comporta ainda uma grande parte de arbitrário, mas justifica-se empìricamente pela exactidão das suas conseqüências, em particular pelo seu acôrdo com o princípio de Nernst.

Obtida a expressão da entropia temos para a energia utilizável (Gibbs e Helmoltz)

$$F = U - TS = U - kT \left(N \log N - N \log A + \frac{U}{kT} \right)$$

$$F = -Nk\,T \log \frac{N}{A},$$

ou ainda

$$F = -N\,k\,T \log Z\,. \tag{81}$$

O valor médio da energia livre dum sistema será então:

$$\overline{F} = \frac{F}{N}\,\overline{F} = -k\,T \log Z \tag{82}$$

Tôdas as grandezas termodinâmicas recebem dêste modo uma interpretação estatística, e isto é certamente, como diria um pontífice, uma das provas mais salientes da potência do pensamento científico.

A significação da constante k obter-se-á mais adiante.

c) *Os casos de degenerescência*

É simples a modificação dêstes resultados que os torna aplicáveis aos casos de degenerescência.

Fixemos numa mesma célula os g_α estados de igual energia e de igual probabilidade «à priori»; o número de sistemas nessa célula será $g_\alpha N_\alpha$; o estado energético E_α tendo agora um *pêso* g_α a modificação a introduzir nas fórmulas (76 e 74) é imediata; temos

$$Z = \sum_\alpha g_\alpha e^{-\beta E_\alpha} \qquad N_\alpha = \frac{N g_\alpha e^{-\beta E_\alpha}}{\Sigma g_\alpha e^{-\beta E_\alpha}}; \tag{83}$$

com efeito, se todos êstes g_α estados de igual energia E_α são também de igual probabilidade «à priori», na distribuição mais provável a cada um dêles deve corresponder o mesmo número N_α de sistemas.

Para o valor médio duma propriedade E teremos

$$\overline{E} = \frac{\sum_\alpha g_\alpha E_\alpha e^{-\beta E_\alpha}}{\sum_\alpha g_\alpha e^{-\beta E_\alpha}}\,. \tag{84}$$

Sucessão contínua de estados de energia

Os casos de degenerescência permitem fazer a transição do caso discontínuo ao caso contínuo.

Consideremos um grande número de sistemas físicos idênticos (átomos, moléculas, etc.) com n graus de liberdade e independentes uns dos outros.

Suponhamos que os sistemas evoluem segundo as leis naturais, mas que partem de estados iniciais que diferem dum sistema para outro.

Para podermos seguir, pelo menos em princípio, a evolução dum dêstes sistemas convém representar o seu estado, ou fase instantânea, por um ponto num espaço a $2n$ dimensões. Êste ponto será definido pelos valores das n coordenadas Q_α e dos n momentos conjugados P_α.

Ao conjunto dos nossos sistemas corresponderá no espaço das fases uma *constelação,* ou uma *poeira* de pontos representativos com uma certa densidade $\rho(Q_\alpha, P_\alpha, t)$.

A substituïção das velocidades generalizadas Q_α pelos momentos P_α permite, como sabem, escrever as equações do movimento sob a forma seguinte, muito *simples* e *simétrica,* dita *canónica,* quando as fôrças derivam duma energia potencial:

$$\dot{Q}_\alpha = \frac{\partial H}{\partial P_\alpha}, \qquad \dot{P}_\alpha = -\frac{\partial H}{\partial Q_\alpha} \qquad \alpha = 1, 2, \ldots n. \tag{85}$$

$H(Q_\alpha, P_\alpha, t)$ é a chamada função de Hamilton; no caso dum sistema com ligações independentes do tempo H representa a energia total; se além disto a energia potencial não contém explicitamente o tempo, a energia fica constante, o sistema é conservativo, e o ponto representativo descreve uma curva contínua sôbre uma hipersuperfície que é uma multiplicidade a $2n - 1$ dimensões: $H = E = const.$

Só consideraremos sistemas evoluindo nestas condições. Em particular as conclusões que vamos tirar já não são válidas se há dissipação de energia.

a) *Teorema de Liouville*

Vamos mostrar que se a evolução dos sistemas é regida pelas equações de Hamilton (85) a densidade dos pontos de fase não varia no decorrer do seu movimento.

Consideremos um paralelipípedo elementar, *fixo* no espaço das fases, de volume

$$d\Omega = dQ_1 \ldots dQ_n \, dP_1 \ldots dP_n$$

e seja

$$dN = \rho \, d\Omega$$

o número dos pontos de fase nêle contidos no instante t.

Os pontos de fase entram e saiem pelas faces do paralelipípedo.

Consideremos por exemplo as duas faces normais ao eixo Q_1 e correspondentes aos valores Q_1, e $Q_1 + dQ_1$. desta coordenada; seja dS a área (a $2n - 1$ dimensões) destas faces.

O número de pontos que entram durante dt pela primeira face é

$$\rho \dot{Q}_1 \, dS \, dt,$$

e o número de pontos que saiem, durante o mesmo tempo, pela face oposta será

$$\left[\rho \dot{Q}_1 + \frac{\partial}{\partial Q_1}(\rho \dot{Q}_1) \, dQ_1\right] dS \, dt.$$

O excesso dos pontos que entram sôbre os pontos que saiem através destas faces é pois

$$-\frac{\partial}{\partial Q_1}(\rho \dot{Q}_1) \, d\Omega \, dt.$$

Fazendo o mesmo cálculo para todos os outros pares de faces e somando obtemos

$$-\sum_\alpha \left[\frac{\partial}{\partial Q_\alpha}(\rho \dot{Q}_\alpha) + \frac{\partial}{\partial P_\alpha}(\rho \dot{P}_\alpha)\right] d\Omega \, dt.$$

Êste acréscimo de pontos de fase no interior de $d\Omega$ durante o tempo dt deve ser igual a $\frac{\partial}{\partial t}(\rho \, d\Omega) \, dt$ e portanto

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_\alpha \left(\frac{\partial}{\partial Q_\alpha}(\rho \dot{Q}_\alpha) + \frac{\partial}{\partial P_\alpha}(\rho \dot{P}_\alpha)\right) = 0. \tag{86}$$

Notemos que $\frac{\partial \rho}{\partial t}$ representa o acréscimo de ρ na unidade de tempo e num elemento de volume *fixo* do espaço das fases.

É evidente que $\frac{\partial \rho}{\partial t} = o$ se os pontos de fase se acham uniformemente distribuidos, porque então $\frac{\partial \rho}{\partial Q_\alpha} = \frac{\partial \rho}{\partial P_\alpha} = o$. Mais, como a energia E dum dado sistema não varia no decorrer do tempo é também evidente que a densidade da distribuïção não variará com o tempo se os pontos de fase se acham distribuidos no espaço das fases segundo uma função *«à priori» qualquer* da energia: $\rho = f(E)$, mas uniformemente em cada domínio compreendido entre os limites E e $E + dE$.

Quere dizer

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = o \tag{87}$$

se a distribuïção é meramente função da energia dos sistemas.

Tais conjuntos dizem-se em *equilíbrio estatístico.*

Calculemos agora o acréscimo da densidade na unidade de tempo $\frac{D\rho}{Dt}$ quando acompanhamos um grupo de pontos no seu movimento.

Temos

$$\frac{D\rho}{Dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_\alpha \left(\frac{\partial \rho}{\partial Q_\alpha} \dot{Q}_\alpha + \frac{\partial \rho}{\partial P_\alpha} \dot{P}_\alpha \right)$$

que em virtude de (65) se pode escrever

$$\frac{D\rho}{Dt} + \rho \sum_\alpha \left(\frac{\partial \dot{Q}_\alpha}{\partial Q_\alpha} + \frac{\partial \dot{P}_\alpha}{\partial P_\alpha} \right) = o. \tag{88}$$

Mas das equações de Hamilton tiramos que todos os termos do somatório são nulos, de sorte que

$$\frac{D\rho}{Dt} = o \ , \quad \text{isto é} \quad \rho = \text{const.} \tag{89}$$

Êste resultado exprime o teorema de Liouville ou *princípio da conservação da densidade em fase.*

No livro de Boltzmann encontram outras demonstrações dêste teorema.

b) *Outro aspecto dêste resultado*

Consideremos um pequeno elemento de volume $\triangle \Omega$. O número de pontos de fase nêle contidos num dado instante t será $\triangle N = \rho \triangle \Omega$.

Sigamos êste elemento no seu movimento através do espaço das fases com os pontos que êle contém. Como não há creação nem destruïção de sistema, temos evidentemente

$$\frac{D(\triangle N)}{Dt} = \frac{D\rho}{Dt} \triangle \Omega + \rho \frac{D}{Dt} (\triangle \Omega) = o$$

Mas $\frac{D\rho}{Dt} = o$, portanto

$$\frac{D}{Dt} (\triangle \Omega) = o \qquad \text{ou} \qquad \triangle \Omega = \text{const.}$$

Quere dizer, se numa dada região do espaço das fases traçarmos uma superfície que envolva um grupo de pontos de fase e se acompanharmos êstes pontos no movimento sôbre as suas trajectórias, a forma da superfície pode modificar-se mas o volume que ela limita não varia:

$$\int \ldots \int dQ_1 \ldots dQ_n \, dP_1 \ldots dP_n = \text{const.} \qquad (90)$$

É o *princípio da conservação da extensão em fase.*

Além desta propriedade de conservação a extensão em fase goza também da propriedade de invariância.

Demonstra-se com efeito que o integral (90) é invariante em tôda a transformação de coordenadas que conserva a forma canónica às equações do movimento (transformação de contacto).

Esta invariância da extensão em fase inclui de resto a sua constância durante o movimento, porque o movimento dum sistema hamiltoniano pode ser considerado como uma sucessão de transformações de contacto infinitesimais.

c) *Probabilidade «à priori» — Conjuntos canónicos e microcanónicos*

Êstes teoremas permitem afirmar *a igual probabilidade «à priori» dos diferentes elementos de volume* $d\Omega$ *iguais contidos numa mesma camada de energia* E, *a menos* dE. [1]

Quere dizer que a probabilidade de presença dum ponto representativo num elemento de volume $d\Omega$ da camada dE será proporcional a $d\Omega$.

Se considerarmos então todos os elementos da extensão em fase correspondentes às energias compreendidas entre E e $E + dE$ e se a extensão dêstes elementos fôr $d\Omega$ devemos nas fórmulas (62) e (63) substituir g_α por $d\Omega$, substituir os somatórios por integrais, eliminar os índices e escrever, sob a forma diferencial

$$dN = \frac{N e^{-\frac{E}{kT}} d\Omega}{\int e^{-\frac{E}{kT}} d\Omega} \qquad (91)$$

Pondo

$$\int e^{-\frac{E}{kT}} d\Omega = e^{-\frac{\psi}{kT}}$$

vem

$$dN = N e^{\frac{\psi - E}{kT}} d\Omega \qquad (92)$$

que é a célebre fórmula dos *conjuntos canónicos* que Gibbs põe quási «à priori» nos seus Princípios Elementares de Mecânica Estatística.

A densidade dos pontos de fase tem aqui a forma

$$\rho = N e^{\frac{\psi - E}{kT}}$$

onde ψ representa o papel de energia livre; $kT = \theta$ é o *módulo* do conjunto.

Se quisermos então calcular o valor médio duma função tal como a energia E, susceptível duma infinidade contínua de valores possíveis, teremos

---

[1] O teorema de Liouville é uma conseqüência da forma hamiltoniana das equações da Mecânica clássica; mas as equações da Mecânica relativística podem ser postas sob uma forma hamiltoniana, de sorte que êste resultado, conseqüência do teorema de Liouville, subsiste no quadro da Dinâmica relativística.

$$\bar{E} = \frac{\int E e^{-\frac{E}{kT}} d\Omega}{\int e^{-\frac{E}{kT}} d\Omega} . \qquad (93)$$

Um conjunto diz-se *microcanónico* se *todos* os seus pontos de fase caem numa mesma camada de espessura dE e nela se acham distribuídos com uma densidade uniforme, isto é

$$\rho = \text{c.}^{\text{te}} \text{ em tôda a camada } dE,$$

e $$\rho = 0 \quad \text{fóra da camada.}$$

Um conjunto canónico pode pois decompôr-se numa infinidade de conjuntos microcanónicos; isto equivale a decompôr o espaço das fases em lamelas de espessura dE na vizinhança das hipersuperfícies

$$E = \text{const.};$$

a densidade $N e^{-\frac{\psi - E}{kT}}$ é uniforme em tôda a camada visto que nela E é constante, e em virtude do teorema de Liouville esta distribuïção uniforme persistirá indefinidamente.

Se $V(E)\,dE = d\Omega$ é a extensão duma dessas camadas, o número de pontos que nela caiem será

$$N e^{\frac{\psi - E}{kT}} V dE . \qquad (94)$$

O facto importante no que respeita à comparação dos dois tipos de conjuntos é que o factor de dE em (94) apresenta um máximo muito pronunciado para um valor determinado de E. Isto pode demonstrar-se rigorosamente em casos particulares (Lorentz), e parece permitido admiti-lo igualmente no caso geral.

Êste carácter do máximo de $e^{\frac{\psi - E}{kT}} V$ constitui uma propriedade muito importante dos conjuntos canónicos porque dela resulta que a quási totalidade dos pontos de fase se vai acumular numa camada $\triangle E$ de fraca espessura. Esta camada define um conjunto microcanónico que pode substituir em tôdas as aplicações o conjunto canónico.

As fronteiras da camada são nítidas no segundo caso e difusas no primeiro, mas isto não constitui diferença essencial.

d) *Hipótese ergódica.*

Até aqui admitimos simplesmente que os sistemas obedecem às leis da dinâmica sob a a forma canónica. Se quisermos ir mais longe e obter indicações mais precisas do que as fornecidas pelo teorema de Liouville é necessário introduzir a hipótese que Boltzmann designava por *hipótese ergódica* e Maxwell por *princípio da continuïdade trajectória.*

Consideremos um sistema que não possua outro integral primário uniforme além da sua energia E. A hipótese consiste em admitir que a trajectória do sistema no fim dum tempo suficientemente longo encherá uniformemente tôda a camada dE da extensão em fase, que o ponto de fase passará, mais cedo ou mais tarde, infinitamente perto de todo o ponto desta camada antes de completar o seu ciclo de movimento.

Desta forma, parece que um conjunto microcanónico de sistemas com energias compreendidas entre E e $E + dE$ poderia dar a cada instante uma representação completa de tôdas as fases, compatíveis com a energia E, pelas quais passa no decorrer do tempo um sistema único do conjunto.

Em vez duma trajectória única podemos considerar um feixe de trajectórias saídas dum elemento de volume da camada no instante $t = 0$; é a hipótese *quási-ergódica*.

Esta hipótese não poude ainda ser demonstrada rigorosamente, mas se se reflecte um pouco, diz Lorentz, adquire-se o sentimento de que a grande complexidade dos sistemas moleculares a deve favorecer. Temos de resto uma certa justificação empírica da hipótese no facto que as suas conseqüências são confirmadas pela experiência.

A hipótese apresenta um grande interêsse, que é o de permitir substituir as médias tomadas no tempo, calculadas durante um tempo muito longo, para um sistema ou para um grupo de sistemas dados, por médias calculadas num mesmo instante para um grande número de sistemas repartidos uniformemente em tôda a camada $E + dE$.

Esta hipótese pode traduzir-se na linguagem das probabilidades discontínuas; equivale a admitir que um sistema, no decorrer da sua história, persiste em média o mesmo tempo em em cada um dos estados energéticos E_n em que as restricções quânticas lhe permitem existir.

e) *Aplicação à Teoria Cinética.*

Para obtermos a interpretação do coeficiente k da lei de Boltzmann que é uma constante universal, vamos aplicar os resultados precedentes à teoria cinética dos gases.

Consideremos um gás perfeito monoatómico, contido num recipiente de volume V, em equilíbrio à temperatura T; seja N o número de moléculas e m a massa de cada uma delas. O ponto de fase duma molécula será definido pelas três coordenadas de posição x, y, z e pelas três componentes da sua impulsão linear $p_x = mx$, $p_y = my$, $p_z = mz$.

O espaço das fases será portanto a seis dimensões e o seu elemento de volume da forma

$$d\Omega = dx\, dy\, dz\, dp_x\, dp_y\, dp_z \, .$$

A energia cinética duma molécula será

$$E_{cin} = \frac{1}{2m}\left(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2\right)$$

e o seu valor médio

$$\overline{E}_{cin} = \frac{\int E_{cin}\, e^{-\frac{E_{cin}}{kT}}\, d\Omega}{\int e^{-\frac{E_{cin}}{kT}}\, d\Omega} \, .$$

Obtemos sem dificuldade integrando

$$\overline{E}_{cin} = \frac{3}{2}\, kT,$$

e para as N moléculas

$$\overline{NE}_{cin} = \frac{3}{2}\, NkT \, . \qquad (95)$$

$$\bar{E} = \frac{\int E e^{-\frac{E}{kT}} d\Omega}{\int e^{-\frac{E}{kT}} d\Omega} . \qquad (93)$$

Um conjunto diz-se *microcanónico* se *todos* os seus pontos de fase caem numa mesma camada de espessura dE e nela se acham distribuídos com uma densidade uniforme, isto é

$$\rho = c.^{te} \text{ em tôda a camada } dE,$$

e $$\rho = 0 \text{ fóra da camada.}$$

Um conjunto canónico pode pois decompôr-se numa infinidade de conjuntos microcanónicos; isto equivale a decompôr o espaço das fases em lamelas de espessura dE na vizinhança das hipersuperfícies

$$E = \text{const.};$$

a densidade $N e^{-\frac{\psi - E}{kT}}$ é uniforme em tôda a camada visto que nela E é constante, e em virtude do teorema de Liouville esta distribuïção uniforme persistirá indefinidamente.

Se $V(E)\,dE = d\Omega$ é a extensão duma dessas camadas, o número de pontos que nela caiem será

$$N e^{\frac{\psi - E}{kT}} V dE . \qquad (94)$$

O facto importante no que respeita à comparação dos dois tipos de conjuntos é que o factor de dE em (94) apresenta um máximo muito pronunciado para um valor determinado de E. Isto pode demonstrar-se rigorosamente em casos particulares (Lorentz), e parece permitido admiti-lo igualmente no caso geral.

Êste carácter do máximo de $e^{\frac{\psi - E}{kT}} V$ constitui uma propriedade muito importante dos conjuntos canónicos porque dela resulta que a quási totalidade dos pontos de fase se vai acumular numa camada $\triangle E$ de fraca espessura. Esta camada define um conjunto microcanónico que pode substituir em tôdas as aplicações o conjunto canónico.

As fronteiras da camada são nítidas no segundo caso e difusas no primeiro, mas isto não constitui diferença essencial.

d) *Hipótese ergódica.*

Até aqui admitimos simplesmente que os sistemas obedecem às leis da dinâmica sob a a forma canónica. Se quisermos ir mais longe e obter indicações mais precisas do que as fornecidas pelo teorema de Liouville é necessário introduzir a hipótese que Boltzmann designava por *hipótese ergódica* e Maxwell por *princípio da continuïdade trajectória.*

Consideremos um sistema que não possua outro integral primário uniforme além da sua energia E. A hipótese consiste em admitir que a trajectória do sistema no fim dum tempo suficientemente longo encherá uniformemente tôda a camada dE da extensão em fase, que o ponto de fase passará, mais cedo ou mais tarde, infinitamente perto de todo o ponto desta camada antes de completar o seu ciclo de movimento.

Desta forma, parece que um conjunto microcanónico de sistemas com energias compreendidas entre E e $E + dE$ poderia dar a cada instante uma representação completa de tôdas as fases, compatíveis com a energia E, pelas quais passa no decorrer do tempo um sistema único do conjunto.

Em vez duma trajectória única podemos considerar um feixe de trajectórias saídas dum elemento de volume da camada no instante $t = 0$; é a hipótese *quási-ergódica*.

Esta hipótese não poude ainda ser demonstrada rigorosamente, mas se se reflecte um pouco, diz Lorentz, adquire-se o sentimento de que a grande complexidade dos sistemas moleculares a deve favorecer. Temos de resto uma certa justificação empírica da hipótese no facto que as suas conseqüências são confirmadas pela experiência.

A hipótese apresenta um grande interêsse, que é o de permitir substituir as médias tomadas no tempo, calculadas durante um tempo muito longo, para um sistema ou para um grupo de sistemas dados, por médias calculadas num mesmo instante para um grande número de sistemas repartidos uniformemente em tôda a camada $E + dE$.

Esta hipótese pode traduzir-se na linguagem das probabilidades discontínuas; equivale a admitir que um sistema, no decorrer da sua história, persiste em média o mesmo tempo em em cada um dos estados energéticos E_n em que as restricções quânticas lhe permitem existir.

e) *Aplicação à Teoria Cinética.*

Para obtermos a interpretação do coeficiente k da lei de Boltzmann que é uma constante universal, vamos aplicar os resultados precedentes à teoria cinética dos gases.

Consideremos um gás perfeito monoatómico, contido num recipiente de volume V, em equilíbrio à temperatura T; seja N o número de moléculas e m a massa de cada uma delas. O ponto de fase duma molécula será definido pelas três coordenadas de posição x, y, z e pelas três componentes da sua impulsão linear $p_x = mx$, $p_y = my$, $p_z = mz$.

O espaço das fases será portanto a seis dimensões e o seu elemento de volume da forma

$$d\Omega = dx\, dy\, dz\, dp_x\, dp_y\, dp_z \, .$$

A energia cinética duma molécula será

$$E_{cin} = \frac{1}{2m}\left(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2\right)$$

e o seu valor médio

$$\overline{E}_{cin} = \frac{\int E_{cin}\, e^{-\frac{E_{cin}}{kT}}\, d\Omega}{\int e^{-\frac{E_{cin}}{kT}}\, d\Omega} \, .$$

Obtemos sem dificuldade integrando

$$\overline{E}_{cin} = \frac{3}{2}\, kT,$$

e para as N moléculas

$$N\overline{E}_{cin} = \frac{3}{2}\, NkT \, . \qquad (95)$$

Calculemos agora, mas *sem nos subordinarmos a qualquer hipótese sôbre o método de estatística empregado, a pressão do gás.*

Para isso utilizamos o *teorema do virial* limitando-nos às fracas velocidades.

f) *Teorema do virial.*

Sejam x, y, z as coordenadas de posição duma molécula de massa m e X, Y, Z as componentes da fôrça que sôbre ela actua no instante t.

As equações do movimento sob a forma newtoniana são

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = X \quad \text{etc.}$$

Como

$$\frac{d}{dt}\left(mx\frac{dx}{dt}\right) = m\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + mx\frac{d^2x}{dt^2} \quad ,$$

utilizando a equação anterior obtemos

$$\left[m\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + xX\right]dt = d\left(mx\frac{dx}{dt}\right).$$

Calculemos o valor médio destas expressões para um intervalo de tempo $t_2 - t_1$

$$m\overline{\left(\frac{dx}{dt}\right)^2} + \overline{xX} = \frac{1}{t_2 - t_1}\left[\left(mx\frac{dx}{dt}\right)_{t_2} - \left(mx\frac{dx}{dt}\right)_{t_1}\right].$$

Se tomarmos um intervalo de tempo suficientemente longo é evidente que os termos da esquerda tendem para valores estacionários, enquanto que o da direita tende para zero, porque por hipótese, nem a coordenada x nem a componente da velocidade $\frac{dx}{dt}$ tomam valores infinitos.

Portanto a média calculada durante um intervalo de tempo suficientemente longo para uma molécula, ou a média num dado instante para tôdas as moléculas do gás dá

$$m\overline{\left(\frac{dx}{dt}\right)^2} + \overline{xX} = 0 \ . \quad (^1)$$

Para os outros dois eixos temos expressões análogas; juntando-as, somando para tôdas as moléculas e dividindo por 2 obtemos

$$\Sigma \frac{1}{2}\overline{mc^2} = -\Sigma \frac{1}{2}\overline{\left(xX + yY + zZ\right)} \ . \qquad (96)$$

---

(1) O intervalo de tempo $t_2 - t_1$ deve simplesmente ser muito grande em relação ao livre percurso médio das moléculas. Como êste livre percurso médio nas condições normais é da ordem de 10^{-5} cm e $\bar{c}$ da ordem de 10^4 cm seg^{-1}, a duração do livre percurso médio é da ordem de 10^{-9} seg.

O intervalo de integração não precisa pois de ser uma grande fracção do segundo.

O primeiro termo representa a energia cinética das N moléculas e o segundo o *virial* de Clausius. A igualdade traduz o teorema célebre do virial.

g) *Cálculo da pressão — Significado de k.*

Apliquemos agora esta expressão ao cálculo da pressão. Como o gás é perfeito só temos de contar com as fôrças que se exercem entre as moléculas e as parêdes do recipiente. Seja dS um elemento desta parêde, (l, m, n) os cosenos directores da sua semi-normal exterior; êste elemento exerce sôbre o gás uma fôrça de componentes $-lpdS, -mpdS, -npdS$, designando por p a pressão uniforme. O virial da pressão é pois

$$\frac{1}{2} p \int (l x + m y + n z) \, d S$$

que se pode escrever ainda em virtude do teorema de Ostrogradsky

$$\frac{1}{2} p \int \left(\frac{\partial x}{\partial x} + \frac{\partial y}{\partial y} + \frac{\partial z}{\partial z} \right) d V = \frac{3}{2} p V \ ,$$

e portanto

$$N \overline{E}_{cin} = \frac{3}{2} p V \ . \qquad (97)$$

Identificando com (95) vem

$$p V = N k T \ .$$

Sabemos finalmente da termodinâmica dos gases perfeitos que

$$p V = R T \ ,$$

de sorte que

$$k = \frac{R}{N} \ .$$

R é a constante dos gases perfeitos e N o número de Avogadro. O valor numérico de k é

$$k = \frac{8{,}32 \times 10^{7}}{6{,}06 \times 10^{23}} = 1{,}37 \times 10^{-16} \text{ ergs. grau}^{-1}. \text{ mol}^{-1}$$

Fluctuações da energia

Vamos agora calcular a amplitude das fluctuações da energia em tôrno do seu valor médio

O raciocínio que vamos fazer é geral; aplica-se a sistemas cujos estados de energia formem uma sucessão contínua ou discontínua, e quer sejam degenerados ou não

Consideremos um sistema único, que pode ser por exemplo uma porção de matéria, e concebamos um conjunto formado dum grande número de cópias dêste sistema num ambiente à temperatura T. Entre o sistema considerado e o meio ambiente, que funciona de termostato, vão-se dar trocas de energia; se num dado instante a energia do sistema tem o valor E e, em média, o valor $\overline{E}$, a flutuação será

$$\varphi = E - \overline{E} \ . \qquad (98)$$

Não podemos naturalmente aferir as fluctuações pelo valor médio de φ porque é nulo, mas podemos utilizar o seu valor quadrático médio.

Temos

$$\overline{\varphi^2} = \overline{E^2 - 2\,E\,\overline{E} + (\overline{E})^2} = \overline{(E)^2} - (\overline{E})^2, \qquad (99)$$

que é positivo como sabem. Mas esta fluctuação quadrática média exprime-se duma maneira muito simples em função de $\frac{d\overline{E}}{dT}$.

Com efeito

$$\frac{d\overline{E}}{dt} = \frac{1}{kT^2}\left[\frac{\Sigma\, E_\alpha^2\, g_\alpha\, e^{-\frac{E_\alpha}{kT}}}{\Sigma\, g_\alpha\, e^{-\frac{E_\alpha}{kT}}} - \frac{\left(\Sigma\, E_\alpha\, g_\alpha\, e^{-\frac{E_\alpha}{kT}}\right)^2}{\left(\Sigma\, g_\alpha\, e^{-\frac{E_\alpha}{kT}}\right)^2}\right], \qquad (100)$$

quere dizer precisamente, por definição, a expressão anterior.

Temos então

$$\frac{d\overline{E}}{dt} = \frac{1}{kT^2}\left((\overline{E^2}) - (\overline{E})^2\right) = \frac{\overline{\varphi^2}}{kT^2} \qquad (101)$$

que é a relação que pretendíamos estabelecer.

Esta expressão é inteiramente geral. Darwin e Fowler (1) usando do seu método original das funções de partição, que evita a fórmula de Stirling, obtem a mesma expressão para $\frac{d\overline{E}}{dt}$.

Raciocínio de Einstein (2)

Notando que $\frac{dE}{dt}$ é o calor específico C do sistema sob acção exterior constante temos

$$\overline{\varphi^2} = kCT^2. \qquad (102)$$

Einstein consegue obter esta mesma relação seguindo um outro caminho que utiliza a equação

$$dS = k\ d(\log \Pi).$$

As fluctuações de energia resultam da incoordenação do movimento de agitação térmica. Seja de novo $\overline{E}$ a energia média do sistema correspondente à temperatura T do termostato; se há fluctuação quere dizer que num dado instante a energia do sistema tem um valor E que se desvia de E duma pequena quantidade $\varphi = C\triangle T$. O calor específico C pode ser considerado constante se φ é pequena. Designando por $T + \frac{\varphi}{C}$ a temperatura naquele instante, a variação de entropia será

$$dS = d\varphi\left(\frac{1}{T + \frac{\varphi}{C}} - \frac{1}{T}\right),$$

(1) Phil. Mag., 261 e 263, 1922.
(2) Congrès Solvay, 1912.

ou despresando os termos de ordem superior

$$dS = -\frac{\varphi}{CT^2}\, d\varphi \ ,$$

e integrando

$$S = -\frac{\varphi}{2\,CT^2} + c^{te}.$$

A probabilidade Π de se dar um desvio φ é

$$\log \Pi = -\frac{\varphi^2}{2\,kCT^2} + a$$

$$\Pi = Ae^{-\frac{\varphi^2}{2\,KCT^2}} \ ,$$

e o valor médio de φ^2 obtém-se pela relação de definição

$$\frac{\int \varphi^2 e^{-\frac{\varphi^2}{2\,kCT^2}} d\varphi}{\int e^{-\frac{\varphi^2}{2\,kCT^2}} d\varphi} \ .$$

Integrando obtemos

$$\overline{\varphi^2} = kCT^2$$

que coincide com (102).

Se se conhece portanto E em função de T, conhece-se $\frac{dE}{dt}$ e por intermédio de (102), $\overline{\varphi^2}$, ou inversamente.

Isto conduz-nos a observar que os resultados experimentais se podem utilizar de duas maneiras diferentes quando se procura fazer uma imagem do que se passa num sistema quando a sua temperatura se eleva e êle emite energia.

Podemos considerar — e é a via mais directa — a equação

$$E = f\,(T)$$

para a energia do radiamento, e forjar uma teoria fazendo hipóteses sôbre a estructura da matéria e do radiamento, tais que a forma da função f verifique os resultados experimentais sôbre as medidas de E em função de T. *Foi a via seguida por Planck e que o conduziu à hipótese dos quanta de energia.*

Mas podemos ainda proceder de outra maneira: Considerar a lei de dependência de E e de T como puramente empírica, tirar da fórmula (102) os valores $\overline{\varphi^2}$ que serão então considerados como valores *experimentais* desta quantidade, e fazer em seguida sôbre a estructura da matéria e do radiamento hipóteses que permitam explicar estas fluctuações. *Foi a via seguida por Einstein e que lhe permitiu fazer compreender em 1912 aos membros do Congresso Solvay a necessidade de voltar numa certa medida a uma concepção corpuscular do radiamento.*

Encarando as coisas sob êste ponto de vista, podemos dizer (Lorentz) que não sòmente as fluctuações são uma conseqüência necessária das teorias modernas, mas ainda que elas nos fornecem a chave de tôda a teoria do radiamento.

É o que mais adiante veremos. *(Conclui no próximo número)*

ASEA

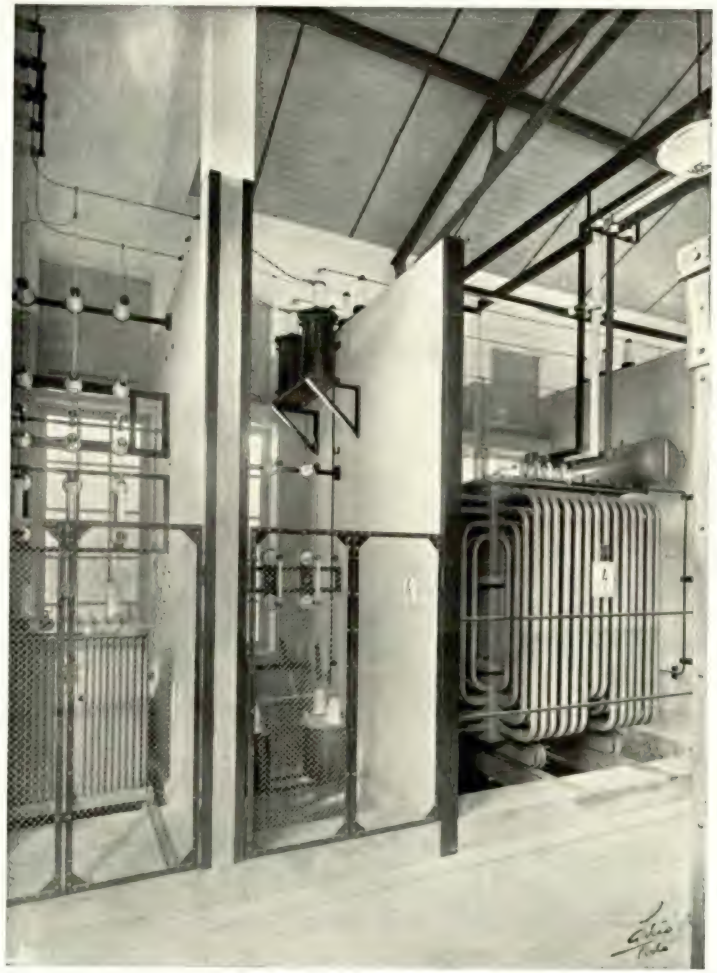
VÉSTERAS—SUÉCIA

REPRESENTANTES:

JAYME DA COSTA, L.DA

ENGENHEIROS

LISBOA PORTO



Transformadores

Retaguarda do quadro de distribuição

COMPANHIA FABRIL DO CÁVADO — RUÃES — BRAGA

Cabine transformadora, 1250 kVA, 15000/400 volts

JAYME DA COSTA, L.DA

ENGENHEIROS

PORTO
PRAÇA DA BATALHA, 12

LISBOA
RUA DOS CORREEIROS, 14

REPRESENTANTES DAS FIRMAS

ALLMÄNNA SVENSKA ELEKTRISKA A.B. **(ASEA)**, VÉSTERAS, SUÉCIA

Motores e geradores de corrente contínua e alterna, transformadores, aparelhagem de alta e de baixa tensão. Ascensores, monta-cargas e gruas. Máquinas eléctricas especiais para as indústrias de fiação, tecelagem, papel, etc. Electrificação completa de fábricas, caminhos de ferro, etc

SVENSKA TURBINFABRIKS A.B. LJUNGSTRÖM, FINSPONG, SUÉCIA

Turbinas a vapor **STAL.**

AKTIEBOLAGET ATLAS DIESEL, ESTOCOLMO, SUÉCIA

Motores a óleos pesados estacionários e marítimos **POLAR.**
Compressores e ferramentas pneumáticas **ATLAS.**

AKTIEBOLAGET PENTAVERKEN, SKÖVDE, SUÉCIA

Motores marítimos **PENTA** a gasolina, petróleo e óleo. Moto-bombas, grupos electrogéneos.

LANDIS & GYR S.A., ZUG, SUISSA

Contadores eléctricos e aparelhos derivados, relógios e auto-interruptores.

GEBR. RITZ & SCHWEIZER, SCHWÄB, GMÜND, ALEMANHA

Bombas centrífugas, de alta e baixa pressão.

BAMFORDS, LTD., UTTOXETER, INGLATERRA

Motores Diesel de pequenas potências, motores a gasolina e petróleo.

SANDVIKENS JERNVERKS AKTIEBOLAG, SANDVIKEN, SUÉCIA

Aços para tôdas as aplicações.

LOUIS BRENTA, BRUXELAS, BÉLGICA

Serras de fita para trabalhar madeira, com e sem chariot.

JEAN VICAN, CASTELJALOUX, FRANÇA

Máquinas para trabalhar madeira.

AKTIEBOLAGET BALTIC, ESTOCOLMO, SUÉCIA

Desnatadeiras, batedeiras, máquinas para o tratamento do leite.

BERLIN-ANHALTISCHE MASCHINENBAU, A. G., DESSAU, ALEMANHA **(BAMAG).**

Materiais para transmissões, aparelhos diferenciais eléctricos, tensores de correia

BERLINER MASCHINENBAU-A. G. (SCHWARTZKOPFF), BERLIM, ALEMANHA

Locomotivas a vapor e a óleo, material para caminhos de ferro.

A Ponte de Storström

Fig. 1 — A ponte do Storström durante a inauguração

Com o fim de unificar o seu tráfego terrestre, a Dinamarca está realizando um grandioso plano de *auto-estradas* (1) em que, por virtude da dispersão do seu território, se prevê grande número de pontes, algumas delas de extensão excepcional.

A maior — ponte do Grande Belt — mede 17,500 Km.

A ponte de Storström (Grande Canal), inaugurada em Setembro passado, dá continuidade à *auto-estrada* de Copenhague a Rödby, que virá a constituir o caminho mais curto entre a capital dinamarquêsa e o Continente.

Esta ponte, cujo comprimento total é de 3.200 m., compreende 3 tramos centrais concebidos como vigas de alma cheia reforçados por arcos poligonais, e 47 tramos laterais de vigas rectas. Comporta uma via férrea, uma estrada de 5,60 m. de largura e um passeio de 2,60 para ciclistas e peões.

O projecto primitivo previa uma ponte de betão armado, com arcos de duas articulações e tabuleiro superior. Por sugestão dos empreiteiros, foi substituída pela ponte metálica.

As vigas principais fizeram-se de aço cromo-manganésico «Chromador» (ruptura: 58 kg/mm²; limite de elasticidade 36 kg/mm²). No tabuleiro empregou-se um aço manganésico com um limite de trabalho inferior ao do «Chromador». Gastaram-se cêrca de 21.000 ton. de aço e 800 ton. de aço vazado. Na construção das vigas principais empregaram-se cantoneiras de grandes dimensões $\left(\frac{305 \times 305}{25}\right)$ cuja laminagem apresentou sérias dificuldades.

(1) V. Revista da A. E. C. P. — 1936 — Julho.

Fig. 2 — Uma grua flutuante de 500 ton. transporta um tramo de 75 m.

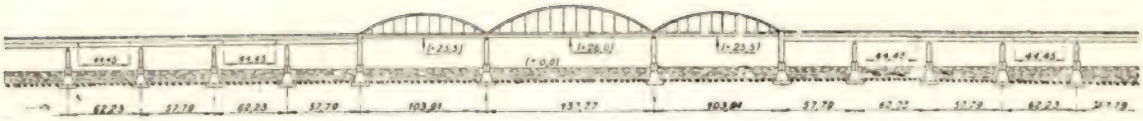
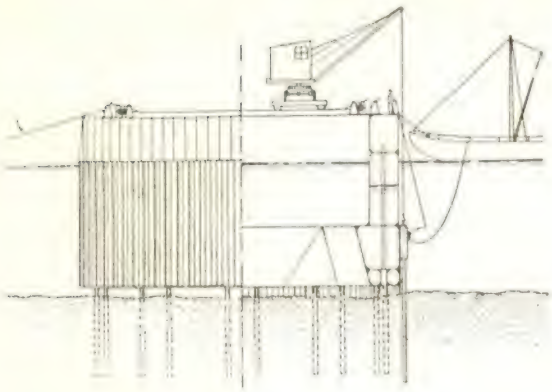
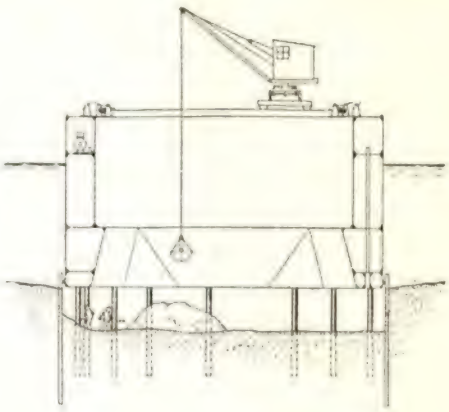


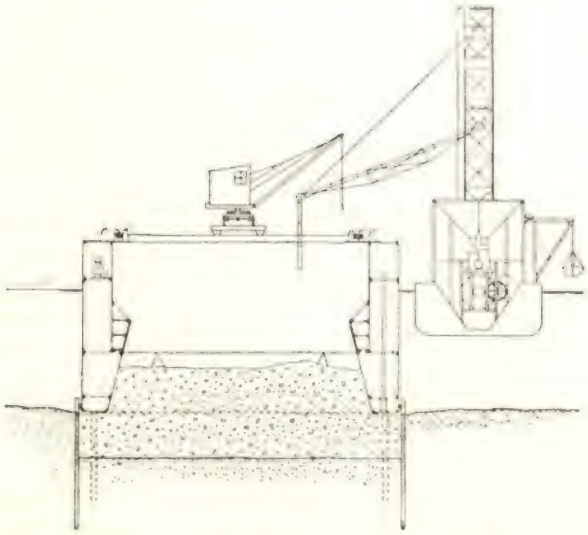
Fig. 3 — Alçado parcial. — Os tramos centrais são formados por vigas de alma cheia reforçadas por arcos poligonais. Os 47 tramos laterais são vigas de alma cheia, tipo *cantilever* (vigas apoiadas em pilares: 75,57 m.; vigas suspensas 44,45 m.)



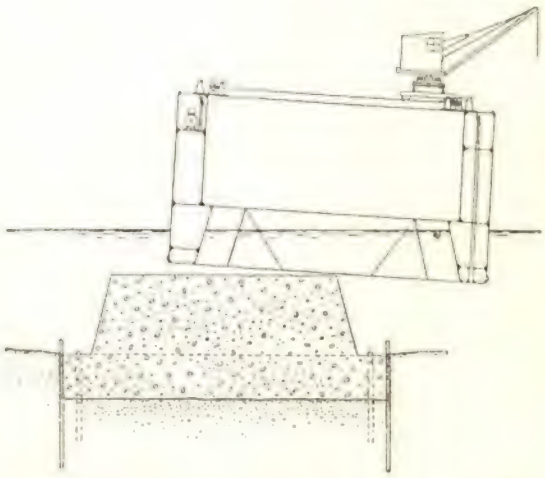
a) Assentamento do caixão metálico sôbre estacas de madeira prèviamente cravadas. Envolve-o uma cinta de estacas-pranchas, que se cravarão em seguida.



b) Escavação dentro do caixão.



c) Enchimento das fundações; servem de cofragem as paredes do caixão.



d) As estacas-pranchas são abandonadas. O caixão vai servir noutra fundação.

Fig. 4 — Execução das fundações dos pilares.

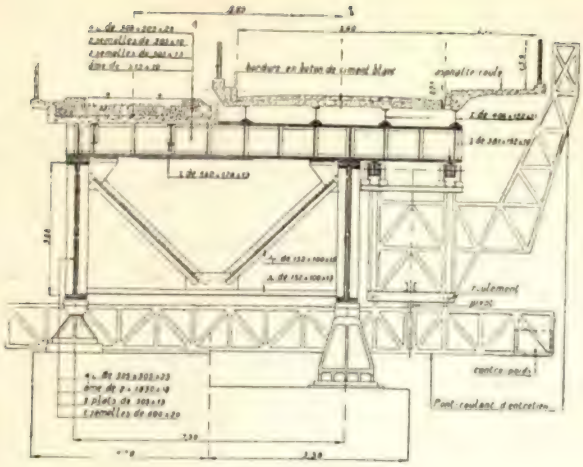


Fig. 5 — Corte transversal dos tramos laterais. — A ponte rolante da conservação pode contornar os pilares.

Fig. 6 — Tramo basculante da ponte do Manesdö, que completa a ponte de Storström — comprimento 156,40 — 5 tramos.

Para destruir a película de laminagem, deixaram-se as superfícies metálicas sem pintura durante cêrca de um ano, ao fim do qual foram limpas pelo jacto de areia.

Descrição mais pormenorizada desta obra encontra-se na *Ossature Métallique* (1937-n.º 12p. 567), donde tiramos as fotografias dêste resumo.

J. M. F.

Notas sôbre recepção e registo dos sinais horários radiodifundidos

Demonstrada numa introdução como se utilizam os sinais horários e dada a sua classificação e descrição esquemática é-nos feita uma breve exposição da forma como actualmente se pretende explicar a propagação da energia rádio-eléctrica e se captam e amplificam os seus efeitos nos receptores especiais cujas características são também apresentadas. Segue-se o exame de alguns processos de percepção e comparação dos sinais rítmicos com as indicações dos relógios locais, sendo mais pormenorizadamente descritos o processo de extinção, o de registo manual com chave e o de registo automático electromecânico.

Acessòriamente é explicado o funcionamento de 3 tipos mais usados de amplificadores de sinais, empregando válvulas electrónicas e a operação com dispositivo apropriado de determinação do atrazo na amplificação e registo.

O texto é ilustrado com 2 fotogravuras e 11 mapas com esquemas.

Encerra o artigo uma lista de estações rádio-emissoras de sinais horários e um quadro com as dimensões de antenas e quadros.

Do Boletim do Instituto Geográfico e Cadastral — Vol. II — 1937

Algumas considerações sôbre a Decapagem

Emprêgo do Monel na construção do Material de Decapagem

Revue de Nickel — Setembro de 1937

Dum artigo feito por M. Jacques Picard nesta revista, extraímos as seguintes notas:

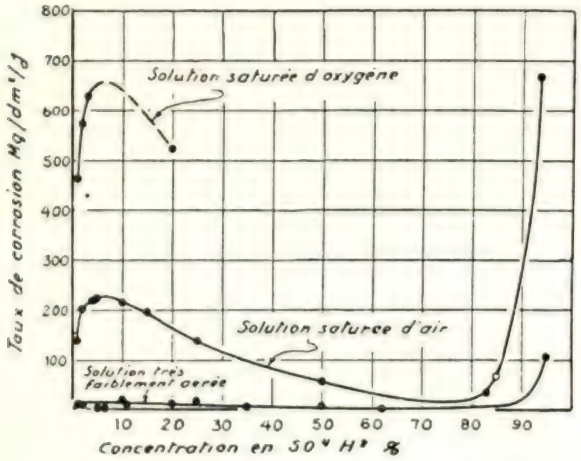
A decapagem é uma operação muito importante na indústria, mas difícil, quanto à construção duma aparelhagem própria satisfazendo às condições necessárias para uma boa realização.

Assim o material deve possuir: grande resistência ao ataque dos banhos decapantes, boas propriedades mecânicas permitindo construções sólidas e leves estabelecendo franco contacto do banho com as peças a decapar; fraca absorção de ácidos.

Uma das propriedades mais importantes é a da resistência a corrosão. Esta é como se sabe influenciada por variadíssimos factores entre êles: a concentração de elementos activos (iões hidrogénio, e outros, como por ex.: iões férricos, oxigénio e gases dissolvidos); a temperatura; a velocidade de deslocamento do metal em relação a solução; a qualidade da película formada a superfície do metal.

Todavia as acções de todos êstes factores, quando actuam conjuntamente, nem sempre se somam; algumas

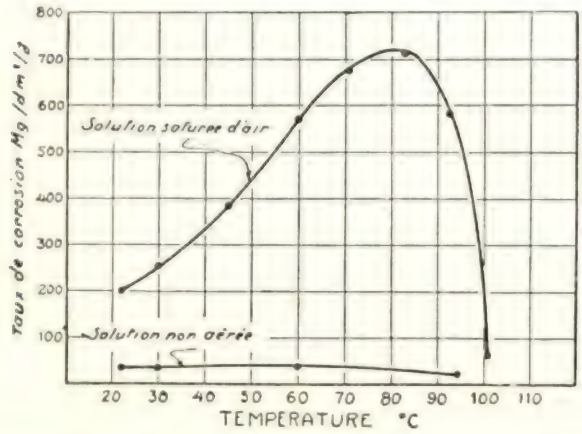
anulam-se. Assim por ex.: na decapagem do aço é empregada a solução de ácido sulfúrico a 10 % a 90° c. O hidrogénio que se liberta durante a operação arrasta consigo o oxigénio. Dêste modo a concentração do oxigénio deminui e por conseqüência a dos iões férricos que passam a ferrosos.



Influência do oxigénio sôbre a corrosão do Monel em presença duma solução de ácido sulfúrico. — Temperatura ordinária. Velocidade de deslocamento da solução 3 a 6 m. por minuto. (Segundo H. E. Scarle e Robert Worthington).

Igualmente para a temperatura: A corrosão aumenta com ela; porém o máximo da corrosão não coincide com o máximo de temperatura pois quando esta se aproxima do ponto de ebulição da solução, a concentração dos agentes oxidantes deminui.

A resistência mecânica é também muito importante, porque as peças têm de resistir a grandes esforços e choques violentos.



Influência da temperatura sôbre a corrosão do Monel em presença duma solução de ácido sulfúrico a 5—6 %. Velocidade de deslocação da solução 4,70 m. por minuto.

Das peças que mais sofrem as acções do banho são: os tirantes metálicos das cuvas e os suportes de peças a decapar.

Os primeiros sofrem acções mecânicas combinadas com fortes acções electrolíticas devidas a binários formados pela madeira impregnada de ácido e pelo metal, ou por infiltrações de ácido através das fendas de madeira provocando corrosões locais.

Por êste facto os tirantes necessitam dum cuidado especial no revestimento de protecção.

Os suportes das peças a decapar necessitam dum material resistente à corrosão e fàcilmente trabalhável com grande resistência aos choques pelo que é necessário um cuidado especial na sua escolha.

M. Picard faz a apologia do metal Monel apresentando-o como possuidor de tôdas as carecterísticas indicadas, fazendo ressaltar ainda que as suas qualidades de duração deminuem o capital de amortização o que se traduz necessàriamente numa redução do preço de custo.

A aplicação da pedra pomes no fabrico de betões

Composição

A pedra-pomes, rocha de natureza vulcânica, tem sido, ùltimamente, largamente empregada no fabrico dos betões leves. É explorada nos depósitos naturais do mesmo tipo dos de cascalho. Encontram-se várias dimensões, sendo a normal de 6 m.

As côres da pedra-pomes são variáveis. Deve haver especial atenção quando elas são acastanhadas ou avermelhadas. Podem dar a indicação da presença de elementos ferruginosos ou de argila, prejudiciais ao emprêgo da pedra.

A pedra-pomes, devido à sua origem vulcânica, está isenta, nas suas qualidades mais puras, de enxôfre ou de compostos de carbono. Por sua vez, a pedra-pomes não tem acção nociva sôbre os cimentos, resistindo ao ataque quer dos ácidos, quer dos alcalis.

As construções de outras eras em que se empregavam a pedra-pomes quer nas argamassas, quer nas alvenarias, chegaram, em bom estado de conservação, até aos nossos dias. Apontam-se vários exemplos no Mediterrâneo.

A limpeza da pedra-pomes é necessária antes do seu emprêgo.

A pedra-pomes, tendo por origem as erupções vulcânicas submarinas deve ser sujeita a análises prévias: a percentagem de cloreto de sódio, ou outros sais, impregnada durante a flutuação da pedra até ao seu depósito nas costas, pode prejudicar o seu emprêgo.

Por isso, a pedra-pomes só se utiliza depois de tratamentos de limpeza, sendo, então, um material de primeira ordem para as construções leves.

Damos os resultados do estudo de uma pedra-pomes:

Materiais:

Pedra-pomes, pròpriamente dita, flutuando na água	72 %
Xistos, lavas, areias, vasa, argila e materiais diversos, pedra-pomes não flutuantes e fragmentos de obsidiana	28 %

Análise química:

Sílica	61.70 %
Alumínio	18.39 %
Ferro	2.10 %
Alcalis	9.33 %
Enxôfre	0.00 %
Diversos	8.48 %

Blocos para construção

Actualmente fornecem-se blocos para serem empregados nas construções em boas condições de acabamento e dimensões constantes:

Pêso	770—840 Km/m³
Resistência à compressão	28— 70 Kgs/cm²

Dimensões em polegadas:

18 × 9 × 2 a 18 × 9 × 4
24 × 12 × 1 ½ a 24 × 12 × 4

Juntas	3mm de espessura
Fragilidade	Não se reunia em boas condições de transporte
Corte	Facilidade em tôdas as dimensões reduzidas.

Qualidades da pedra-pomes

Absorpção da água. — Apesar da sua estrutura pseudo-celular, absorve menor quantidade de água que as alvenarias vulgares e o tejolo. Se sôbre uma camada horizontal deitarmos água, ela atravessa-a. Nas paredes não acontece isso por não existirem acções de capilaridade, como nos tejolos, por exemplo.

Isolamento do som

A estrutura especial da pedra-pomes não permite a propagação do som através dela.

O seu emprêgo em rebocos especiais é aconselhado. Para se obterem isolamentos perfeitos aconselham-se paredes ou lajes feitas de pedra-pomes e revestidas por uma argamassa anti-sonora, também da mesma pedra.

Para isolamentos correntes das construções de betão armado podem-se adoptar as seguintes misturas:

Para pavimentos — Mistura em volume de 4 partes de pedra-pomes grosseira, 2 partes de pedra-pomes fina e 1 parte de cimento.

Para paredes — Mistura em volume, de 6 a 8 partes de pedra-pomes fina e 1 parte de cimento.

Estuques

A pedra-pomes dá boa pega para estuques de gêsso ou de cimento; podem-se também empregar estuques de pedra-pomes.

Isolamento do calor

A pedra-pomes é um bom isolante do calor. A sua condutibilidade térmica é inferior à de tôdas dos materiais correntemente empregados na construção.

Recomenda-se, especialmente, a pedra-pomes nos edifícios providos de aquecimento. Obtém-se uma grande economia; ganha-se cêrca de 40 % das perdas por irradiação e absorpção das paredes.

Ainda, o emprêgo nas construções à prova de fogo é altamente aconselhado.

Condensação

Esta propriedade é particularmente importante porque devido à sua fraca condutibilidade térmica, a condensação é fraca ou nula.

Pesos e resistência

Os pesos específicos médios dos betões de pedra-pomes são inferiores aos dos betões ordinários, como se pode ver no quadro seguinte:

Betão de pedra-pomes	770	Kgs./m. c.
» » clinker	1.760	»
» » tejolo	2.000	»
» » calcáreo	2.250	»
» » balastro	2.320	»

Damos a seguir os resultados de duas experiências com os betões de pedra-pomes:

a) *Pedra-pomes lavada e escolhida*

4 partes de pedra-pomes
2 partes de areia
1 parte de «Ferocrete»
8,7 % de água.

Cargas de rotura à compressão em Kgs/cm²:

7 dias	14 dias	28 dias
97	115	115
95	112	112

b) *Pedra-pomes a granel*

4 partes de pedra-pomes n.º 5.989
2 partes de areia
1 parte de «Ferocrete»
11 % de água.

Cargas de rotura à compressão em Kgs/cm²:

7 dias	14 dias	28 dias
102	112	123
91	105	119

Deformações

As experiências do Centro de Investigações de Construção demonstraram que a contracção da pedra-pomes durante a presa é maior do que a dos betões normalmente empregados.

Assim, a dilatação linear dêstes é de cêrca de 0,02 a 0,03 ao passo que a dos betões de pedra-pomes é de cêrca de 0,06.

Existe, portanto, uma maior tendência à formação de fendas durante a presa.

Em experiências particulares mais recentes atingiu-se para êste coeficiente o valor 0,024.

A resistência aos choques é, porém, fraca o que, por enquanto, aconselha o emprêgo do betão de pedra-pomes em paredes divisórias, não sujeitas a cargas.

Tomando-se precauções já se podem construir lajes sem existir o receio do aparecimento de fendas devido à grande contracção do betão durante a presa.

A aplicação às construções de betão armado, do betão de pedra-pomes, oferece as mesmas garantias do betão normal.

Da revista «Sands, Clays and Minerais» — Vol. 3, n.º 2, Setembro de 1937.

NOTAS BIBLIOGRÁFICAS

L'Ingénieur

Son Role — Sa Formation — La Protection de son Titre et de sa Profession

Par RAOUL GRANDMAITRE

Liege — Librairie Ch. Beranger — 1937 — 12 fr.

Êste interessante livrinho trata os problemas eminentemente actuais indicados no seu subtítulo, de grande interêsse para os engenheiros e para os futuros engenheiros.

Nos primeiros capítulos refere-se o autor ao papel de engenheiro na sociedade e tem frases como esta: «A profissão do engenheiro comporta uma hierarquia de graus numerosos; as diferentes funções do engenheiro escalam-se em lenta progressão até ao cimo da escala», frase que parece dedicada aos nossos colegas que pretendem começar por: directores gerais; e mais à frente: «Nesta profissão julga-se o valor dos homens pelos seus actos; o arrivismo é impossível. Ninguém se preocupa com os diplomas, o valor afere-se pela capacidade.»

Preocupa-se o autor com o problema do acesso às Escalas Técnicas Superiores e nesse capítulo diz-nos: «a estas Escolas conduz normalmente o ensino secundário, mas deve-se prever o acesso dos alunos escolhidos das escolas técnicas»: «serão sem dúvida engenheiros eminentes aquêles que saíndo das Escolas Industriais com um ofício, freqüentam o Instituto Industrial nas aulas nocturnas trabalhando de dia, e por fim, à fôrça de trabalho e de vontade se diplomam por uma Escola Superior».

Ocupa-se o Eng. Grandmaitre da formação do engenheiro e repara em primeiro lugar: que «É uma verdade cuja evidência se impõem cada vez mais o facto de ser prejudicial elevar muito alto a capacidade profissional sem melhorar os homens que a detêm» (refere-se aqui o autor a um grande problema já por nós focado nas colunas da «Técnica») «se a cultura geral não leva necessàriamente à ascensão moral, facilita-a», diz o autor; e mais adiante «Atendendo às verdadeiras necessidades dos engenheiros deverão estes ter uma profunda preparação científica que se preocupará principalmente com o conhecimento das leis positivas, do seu emprêgo inteligente e seguro, consciente da aproximação que permitem os métodos e exigem os resultados. A formação técnica vem depois pelo estudo de problemas judiciosamente escolhidos o que exige imaginação audaciosa e fecunda, muito trabalho, o conhecimento das leis da Ciência dos meios da Técnica e finalmente que se ouça os conselhos experimentados dos mais velhos. Os melhores guias do engenheiro são os trabalhos já realizados».

Diz ainda o autor: «Para formar um técnico não basta dizer-lhes como se fazem as coisas, é preciso ensinar-lhes a fazer», nunca nos esqueçamos que «no mundo da produção, julga-se pelos actos e não pelas palavras».

E finalmente conclui: «Crêdes, em conclusão, que a Escola forma Engenheiros? Não será antes a Oficina, o Estaleiro, o trabalho, enfim? Que seria, 50 anos depois de o ter obtido, o portador de um brilhante diploma que nunca tivesse exercido a profissão? A minha resposta será breve: Ao sair da escola não se é engenheiro, fica-se engenheiro só depois de rude e longa aprendizagem na oficina e no estaleiro.

O autor ao referir-se à Protecção do Título de Engenheiro e declara que êle está protegido na Áustria (1917), na Tchecoslováquia (1917), na Polónia (1922), na Hungria, (1923), na Itália (1923), em Portugal (1926), na Yougoslávia (1929), na Grécia (1930), em Espanha (1933) e na Bélgica (1933). Porém, nos grandes países

industriais como a França e a Alemanha não existe protecção eficaz e na Grã-Bretanha e Estados Unidos nem sombra de protecção.

Finalmente refere-se o autor ao regulamento da profissão por meio das «Ordens dos Engenheiros», chamando a atenção para as suas vantagens e os seus contracensos.

Finalmente acaba o seu trabalho dirigindo-se nestes termos aos jovens engenheiros:

«Esforçai-vos por vos tornardes dignos da vossa formação. Servindo a vossa profissão, servi um ideal. Pensai, a todo o momento que os homens se julgam pela sua vida e não pelos seus diplomas. A obra de uma vida depende sòmente das qualidades inatas, da educação recebida e do esfôrço realizado».

J. M. P. A.

PUBLICAÇÕES RECEBIDAS

Memória Histórica sôbre o Abastecimento de Água a Lisboa até ao Reinado de D. João V

Por JORGE DAS NEVES LARCHER

Lisboa — Suplemento ao Boletim da Comissão de Fiscalização das Obras de Abastecimento de Água à Cidade de Lisboa — 1937

Fontes blanches spéciales et cupro-nickels à l'étain pour rechargement au chalumeau

Por M. M. BALLAY ET M. R. CHAVY

Paris — Centre d'Information du Nickel — 1937

The Velocity of Sound in Rocks and Glasses as a function of temperature

by JOHN M. IDE

Harvard University — Publications from the Graduate School of Engineering — 1937-38

Strain Transformation in Metastable Beta Copper-Zine and Beta Copper-Tin Alloys

by A. B. GRENINGER AND V. G. MOORADIAN

Harvard University — Publications from the Graduate School of Engineering — 1937-38

L'Industrie du Radium au Portugal

Por CHARLES LEPIERRE ET A. PIO LEITE

Lisbonne — Separata dos Anais do Instituto Superior Técnico — 1934

A Indústria do Rádio em Portugal

Pelo Eng. ADRIANO PIO SOARES LEITE

Lisboa — 1.º Congresso Nacional de Engenharia — 1931

A Indústria do Rádio

Por A. PIO LEITE

Lisboa — Separata da Revista «Brotéria» — 1929

Carvões activados e cloragem das águas

Por CHARLES LEPIERRE e A. PIO LEITE

Lisboa — Separata da Revista «Brotéria» — 1932

Índice crioscópico das soluções de ácido carbónico

Por A. HERCULANO DE CARVALHO e A. PIO LEITE

Lisboa — Separata da Revista «Brotéria» — 1931

Palmeira de Dendem

Pelo Eng. H. MONTERROSO CARNEIRO

Luanda — Edições do C. D. P. C. — 1938

Conselho de Defesa da Produção e do Comércio — Relatorio e Contas de 1935-1936

Luanda — 1937

PUBLICAÇÕES PERIÓDICAS

PORTUGAL

AGROS — Novembro e Dezembro de 1937.

A ARQUITECTURA PORTUGUESA, CERÂMICA E EDIFICAÇÃO — Janeiro de 1938.

BOLETIM DA ORDEM DOS ENGENHEIROS — Janeiro de 1938.

BROTÉRIA — Fevereiro e Março de 1938.

CLÍNICA, HIGIENE E HIDROLOGIA — Janeiro de 1938.

GAZETA DOS CAMINHOS DE FERRO — 1 de Fevereiro a 1 de Março de 1938.

GIL VICENTE — Novembro e Dezembro de 1937.

INDÚSTRIA PORTUGUESA — Fevereiro de 1938.

NEPTUNO — Janeiro de 1938.

PORTUGAL CORTICEIRO — 15 de Fevereiro e 1 de Março de 1938.

REVISTA DE ARTILHARIA — Janeiro de 1938.

SEARA NOVA — N.os 549, 551 e 552.

NAÇÃO PORTUGUESA — Volume XI, Fascículo II.

HUMANIDADE — N.os 49 a 53.

SCIENTIA — N.º 9.

ESTUDOS — Dezembro de 1937.

REVISTA DA FACULDADE DE ENGENHARIA — Dezembro de 1937.

BOLETIM DA COMISSÃO DE FISGALIZAÇÃO DAS OBRAS DE ABASTECIMENTO DE ÁGUA À CIDADE DE LISBOA — 2.º semestre de 1937.

ALEMANHA

EL PROGRESSO DE LA INGENIERIA — Março de 1938.

ARGENTINA

INSTITUTO ARGENTINO DE RACIONALIZACION DE MATERIALES. INFORMACIONES — Dezembro de 1937 e Janeiro de 1938.

REVISTA DEL CENTRO ESTUDIANTES DE INGENIERIA — Setembro de 1936 a Fevereiro de 1938.

BÉLGICA

ARCOS — Janeiro de 1938.

L'OSSATURE MÉTALLIQUE — Fevereiro de 1938.

BULLETIN DE L'A. I. DU CONGRÈS DES CHEMINS DE FER — Janeiro e Fevereiro de 1938.

BRASIL

BOLETIM DO INSTITUTO DE ENGENHARIA — Outubro a Dezembro de 1937.

REVISTA BRASILEIRA DE ENGENHARIA — Janeiro de 1938.

PDF — REVISTA MUNICIPAL DE ENGENHARIA — Janeiro de 1938.

FRANÇA

LA CHRONIQUE DES MINES COLONIALES — Fevereiro de 1938.

LA TECHNIQUE SANITAIRE ET MUNICIPALE — Janeiro de 1938.

REVUE DU NICKEL — Janeiro de 1938.

HUNGRIA

GANZ KÖZLEMÉNYEK — Março de 1938.

ITÁLIA

L'INGEGNERE — Janeiro de 1938.

L'ELETTROTECNICA — 10 de Janeiro a 25 de Fevereiro de 1938.

SUÉCIA

LA REVUE DES ROULEMENTS À BILLES — n.os 3 e 4 de 1937.

SUISSA

ASEA — REVUE — Janeiro de 1938.

TÉCNICA

REVISTA DE ENGENHARIA, DOS ALUNOS DO I. S. T.

DIRECTOR: LUIZ DE GUIMARÃES LOBATO
ADMINISTRADOR: FREDERICO BURNAY DE MENDONÇA
BIBLIOTECÁRIO: PEDRO ARSÉNIO NUNES
CORPO REDACTORIAL: JOSÉ M. P. ATHAYDE, ISABEL GAGO, JOSÉ GONÇALVES FIGUEIRA

Propriedade e Edição da A. E. I. S. T.

Granulados de mármores

para exportação e para o país

Mosaicos de granulados de mármore

OS MAIS BONITOS
OS MAIS RESISTENTES
OS MAIS VANTAJOSOS

Soc. Portuguesa CADAN

Rua D. Estefania, 42

Telefone 47812 *Lisboa*

SOCIEDADE INDUSTRIAL METALURGICA

Responsabilidade Limitada

(REGISTADO)

SERRALHARIAS,
CALDEIRARIA,
FERRARIA,
FUNDIÇÕES

ESCRITÓRIO

Rua de S. Tiago, 13

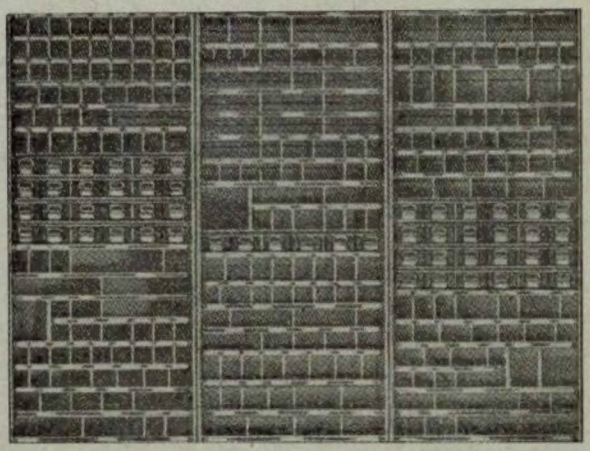
LISBOA

Telefone 26572

FABRICA PORTUGAL

S. A. R. L.

Armações desmontáveis em chapa de aço para armazenagem de peças de automóveis, ferragens, etc., etc.



Rua Febo Moniz -- LISBOA -- Tel. 47157/9

OFICINAS E LABORATÓRIOS

DO

INSTITUTO SUPERIOR TÉCNICO

As oficinas pedagógicas do Instituto Superior Técnico, de CARPINTARIA DE MOLDE, de INSTRUMENTOS DE PRECISÃO e de ELECTROTÉCNICA, fornecem todo o género de material escolar e de demonstração para o ensino técnico. Nos laboratórios de QUÍMICA ANALÍTICA, FÍSICA INDUSTRIAL E DE MINERALOGIA executam-se análises para o público

Para quaisquer informações, dirigir-se ao secretário da comissão executiva

Engenheiros!
Arquitectos!
Proprietários!
Mestres de obras!
Donas de casa!

As nossas 12 fábricas de produtos cerâmicos espalhadas pelo País, produzindo do barro vermelho a porcelana estão ao vosso serviço, estando também ao vosso serviço os nossos depósitos de exposição e venda em

Porto, Lisboa, Coimbra, Braga, Faro, Portimão, Leiria, Algoz, Santarém, Setúbal e Funchal.

Sem verificardes os nossos novos preços e qualidades, não deveis comprar

Azulejos brancos, decorados e artísticos
Ladrilhos de Cimento
Louças Sanitárias
Porcelanas de mesa e para electricidade
Louças de Faiança para Mesa e Cosinha
Telhas e Tijolos
Mosaicos de Grez Cerâmico
Produtos refractários
Louças decorativas

Companhia das Fábricas Cerâmica Lusitânia

Sede: R. DO ARCO CEGO, 88—LISBOA

DEPENDENCIAS DO PORTO

Fábrica: Quinta do Roriz—Monte do Seminário — Escritório: Rua José Falcão, 174
Dependências de Coimbra: Estação Velha—Loreto

É DO VOSSO INTERESSE PREFERIR OS NOSSOS PRODUTOS

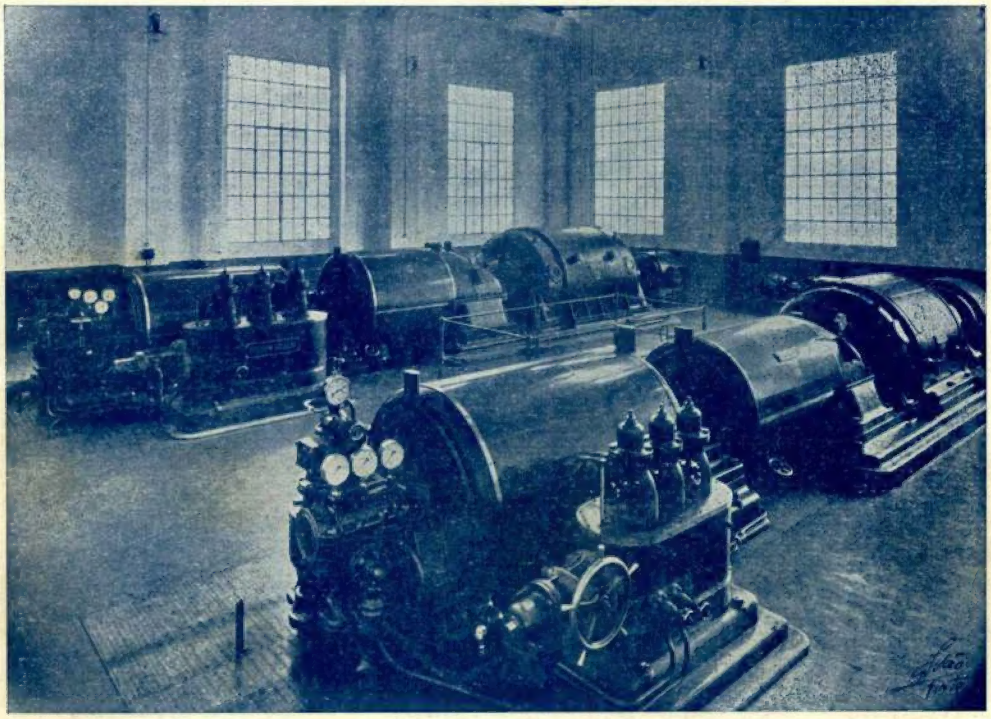
SOCIEDADE ANÓNIMA

BROWN, BOVERI & CIE.

BADEN (SUISSA)

A firma que instalou o maior número de kilowatts nas centrais Eléctricas Portuguesas

A firma que montou o maior número de turbinas a vapor em Portugal



SETÚBAL

Central da Cachofarra da Sociedade de Electrificação Urbana e Rural
Turbo-grupos a vapor «Brown-Boveri» de 2000 e de 6400 kilowatts

Representante geral para Portugal e Colónias:

EDOUARD DALPHIN

Escritório Técnico: R. Passos Manuel, 191, 2.º // PORTO // Tel. 2411

Máquinas eléctricas, transformadores, mutadores, aparelhos para alta e baixa tensão. Montagem completa de centrais termo e hidro-eléctricas. Electrificação de fábricas e de caminhos de ferro. Locomotivas, e auto-motoras eléctricas e Diessel-eléctricas. Máquinas de extracção. Turbinas a vapor. Geradores de vapor Velox. Máquinas frigoríficas. Grupos e transformadores para a soldadura pelo arco. Fornos eléctricos. Comandos eléctricos especiais para tôdas as máquinas utilisadas nas Fábricas de Fiação, Tecelagem, Acabamentos, Estamparia, Cimento, Moagem, etc.